Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON

ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON

ERNST LAMLA

BEIRAT:

J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. J. DEUTICKE
H. v. FICKER · R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · K. HENKE
A. KUHN · M. v. LAUE · H. MARTIUS · R. W. POHL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

42. JAHRGANG **HEFT 7** (ERSTES APRILHEFT) **1955**

INHALT:

AUFSÄTZE.

Seite

Albrecht Bethe †. Von E. v. Holst . . . 165
Über die Grundlagen, Ziele und Möglichkeiten einer mechanischen Theorie der Sternsysteme. Von E. Finlay Freundlich und R. Kurth . . . 167
Die Korrespondenz zwischen Morphologie und Struktur der Kristalle. Von W. Kleber . . . 170

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN.

Eigenspannungen nach Oberflächenhärtung mit induktiver Erwärmung. Von F. Bollenrath und W. Domke . . . 174
Über die Ursachen der Permeabilitätsänderungen durch Magnetfeldabkühlungen bei Eisen-Silizium-Einkristallen. Von H. Fahlenbrach . . . 174
Zur Ausschaltung der ferromagnetischen Suszeptibilität bei magnetochemischen Untersuchungen nach der Zylindermethode. Von A. Knappwost . . . 175
Über die Fluoreszenz der Salizylsäure und verwandter Verbindungen. Von A. Weller . . . 175
Beitrag zur Struktur des Montmorillonit. Von G. Franzen, H. Müller-Hesse und H. E. Schwiete . . . 176
Über orientierte Aufwachsungen von Paraffinen auf aromatischen Kohlenwasserstoffen und Alkalihalogeniden. Von J. Willems . . . 176
Direct Spectrophotometric Determination of Zirconium with Spadns. Von G. Banerjee . . . 177
Studies on Assam Coal as Ion Exchanger. II. Von M. M. Roy 177
Die Synthese des 9,10-Dioxo-12,14-diazaperhydroanthracens und des 12,14-Diazaperhydroanthracens. Von K. Winterfeld und E. Will . . . 178
Ein Beitrag zur Kenntnis des Monochloramins. Von J. Jander 178
Synthese der α,γ-Poly-L-glutaminsäure. Von V. Bruckner, M. Szekerke und J. Kovács . . . 179
Eine Schnellmethode zur papierchromatographischen Bestimmung reduzierender Zucker. Von H. Venner . . . 179
Zur Acetylbestimmung bei Actinomycinen. Von H. Brockmann und B. Franck . . . 180
Über das Anthocyan des Herbstlaubes. Von H. Reznik . . . 180
Amino-acid constituents of fungal alpha-amylase. Von D. K. Roy . . . 181
Studies on the effect of basic dyes on wheat β-amylase. Von A. K. Ghosh . . . 181
Über die Flavonglykoside der Roßkastanie. Von H. J. Gehrmann, L. Endres, R. Cobet und U. Fiedler . . . 181
Alkaloids of the Roots of *Rauwolfia densiflora* Benth. and Hook, *Rauwolfia perakensis* King and Gamble, *Rauwolfia canescens* Linn. and *Rauwolfia serpentina* Benth. Von A. Chatterjee and S. Talapatra . . . 182
Einfluß von Colchicin auf Bakterien. Von K. E. Meier . . . 183
Zur Wirkung von Streptidin, Streptomycin und Inosit auf die Leberlipoide bei der Mangelkostratte. Von F. Hartmann 183
Zur Frage der Initialwirkung cancerogener Kohlenwasserstoffe auf die Mäusehaut nach intravenöser, intraperitonealer und oraler Applikation. Von A. Graffi, F. Scharsach und E. Heyer . . . 184
Mutation und Tötung durch UV in Bakterien verschiedenen Wassergehalts. Von R. W. Kaplan . . . 184
Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Atmungsfermentkette. Von U. Hagen . . . 185
Eine neue Methode zur Lokalisierung von Mikroelektroden. Von H. J. Lehmann . . . 185
Zur Frage der Übertragung sozialer Wirkstoffe bei Termiten. Von M. Lüscher . . . 186
Über den Netzbau der Larve von *Hydropsyche angustipennis* Curt. Von W. Sattler . . . 186

BESPRECHUNGEN.

G. Woker, Die Chemie der natürlichen Alkaloide mit besonderer Berücksichtigung ihrer Biogenese. 1. Hälfte. (Ref.: K. Winterfeld) . . . 187
Chymia. Annual Studies in the History of Chemistry. (Ref.: P. Walden) . . . 188
E. Lederer and M. Lederer, Chromatography, a Review of Principles and Applications. (Ref.: H. Hellmann) . . . 188
B. Flaschenträger und E. Lehnartz, Physiologische Chemie. Bd. I und II, 1. (Ref.: G. Weitzel) . . . 188
W. v. Buddenbrock, Vergleichende Physiologie. Bd. II. (Ref.: G. Schneider) . . . 189
A. Ernst, „Basis numbers" und Polyploidie und ihre Bedeutung für das Heterostylie-Problem. (Ref.: H. Fitting) . . 189
W. Troll, Praktische Einführung in die Pflanzenmorphologie. I. Teil. (Ref.: H. Fitting) . . . 190
H. Lundegårdh, Klima und Boden in ihrer Wirkung auf das Pflanzenleben. (Ref.: H. Walter) . . . 190
Structure Reports for 1950 (Band 13). (Ref.: K. Schubert) 191
A. H. Cottrell, Dislocations and Plastic Flow in Crystals. (Ref.: G. Leibfried) . . . 191
W. Brügel, Einführung in die Ultrarot-Spektroskopie. (Ref.: M. Czerny) . . . 191
L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules. (Ref.: M. Czerny) . . . 191
Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules. (Ref.: E. Wicke) . . . 191
D. J. Hughes, Neutron Optics. (Ref.: O. Halpern) . . . 192
E. Fünfer und H. Neuert, Zählrohre und Szintillationszähler. Meßmethoden für die Strahlung der künstlich und natürlich radioaktiven Substanzen. (Ref.: E. Huster) . . 192

Einführung in die Physik

Von **R. W. Pohl**, em. Professor der Physik an der Universität Göttingen.

Zweiter Band: **Elektrizitätslehre.** Fünfzehnte, veränderte und ergänzte Auflage. Mit 568 Abbildungen, VIII, 325 Seiten Gr.-8°. 1955. Ganzleinen DM 24.—

Inhaltsübersicht: Erster Teil: **Ladungen und Felder:** Meßinstrumente für Strom und Spannung. Das elektrische Feld. Kräfte und Energie im elektrischen Feld. Kapazitive Stromquellen und einige Anwendungen elektrischer Felder. Das magnetische Feld. Die Induktionserscheinungen. Die Verknüpfung elektrischer und magnetischer Felder. Die Abhängigkeit der Felder vom Bezugssystem. Kräfte in magnetischen Feldern. Anwendungen der Induktion, insbesondere induktive Stromquellen und Elektromotoren. Trägheit des Magnetfeldes und Wechselströme. Elektrische Wellen. — Zweiter Teil: **Materie in den Feldern und Mechanismus der Leitungsströme.** Materie im elektrischen Feld. Materie im magnetischen Feld. Mechanismus des unselbständigen Leitungsstromes in Gasen normaler Dichte. Mechanismus des Leitungsstromes in Flüssigkeiten. Mechanismus des Leitungsstromes im Hochvakuum. Selbständige Elektrizitätsleitung in Gasen. Kanalstrahlen und Massenspektrographen. — Dritter Teil: **Kernzerfall, Relativitätsprinzip und Elementarteilchen.** Natürliche Radioaktivität. Das Relativitätsprinzip als Erfahrungstatsache. Kernreaktionen und künstliche Radioaktivität. Höhenstrahlung und Elementarteilchen. — Vierter Teil: **Elektrische Eigenschaften fester Körper.** Elektrizitätsleitung in festen Körpern. Elektrische Felder in der Grenzschicht zweier Substanzen. Technische Anwendungen nichtmetallischer Elektronenleiter. Magnetische und elektrische Sondereigenschaften fester Körper. Supraleitung. Anhang. Definition elektrischer Größen und ihrer Einheiten. Einige Ergänzungen. — **Sachverzeichnis.**

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Reagenzien *Merck*

in Originalpackung mit Siegel und Garantieschein seit Jahrzehnten bewährte und zuverlässige Helfer für Analysen und präparative Arbeiten. Durch ständige Anpassung an die modernen Erfordernisse der Praxis

immer aktuell

Zur Struktur und Materie der Festkörper

Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft am 1./2. Mai 1951 in Frankfurt a. M. Mit 95 Textabbildungen. VIII, 304 Seiten Gr.-8°. 1952. DM 28.60

Inhaltsverzeichnis: **Begrüßungsansprache des Sektionsleiters** H. O'Daniel-Frankfurt a. M. — **Die phänomenologische Symmetrielehre in ihrer Anwendung auf den strukturell definierten Kristall-, Fourier- und Pattersonraum.** Von P. Niggli-Zürich. — **Translationsgruppen in η Dimensionen.** Von C. Hermann. Marburg. — **Die Verdampfung von Kristallen.** Von I. N. Stranski, O. Knacke und G. Wolff-Berlin. — **Die Beobachtung von Kristallkugeln als Forschungsmittel für Oberflächenvorgänge.** Von W. Kossel-Tübingen. — **Kooperative Fehlordnung in Kristallen.** Von H. Jagodzinski-Marburg. — **Der statistische Charakter der Feinstruktur hochmolekularer und kolloider Stoffe.** Von R. Hosemann-Berlin. — **Über die Existenzbedingungen von Glaszuständen.** Von A. Smekal-Graz. — **Der Einfluß von Brillouin-Zonen auf physikalisch-chemische Eigenschaften von Legierungen.** Von H. Witte-Darmstadt.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTNGEN · HEIDELBERG

Gelegenheitskauf aus Privatlaboratorium

Moderner Universal-Spektrograph (Spektrometer-Typus mit Einstellkreisen). Zeit- und Momentverschluß, von Steinheil-München, fabrikneu, in tadellosem Zustand, Glas-Optik: Camera-Objektiv 40 mm, Öffnung 1:10, Fintprisma, großes Rutherfordprisma. Camera für Glasoptik und besonderes Fernrohr 40 mm, 1:10, zum Beobachten rasch verlaufender Vorgänge, an Stelle der Camera. Quarz-Optik: Camera-Objektiv 40 mm, 1:10, Quarzprisma und Camera für Quarzoptik. Die gesamte Optik in zwei polierten Holzbehältern. Abgabe zum halben heutigen Herstellungspreis. DM 3000.—.

Falls gewünscht: großer Präzisions-Doppelspalt von Steinheil DM 250.—. Baily-Cuvette mit Mikrometereinstellung für Absorptions-Spektren von Fuess-Berlin DM 250.—.

Ausführliche Beschreibung mit Photos und Textaufnahmen der Firma Steinheil.

Anfragen an Hefenweiler G.m.b.H., Heilbronn, Kranenstraße.

Krystallometrisches Praktikum

Grundbegriffe und Untersuchungsmethoden. Von **Robert Schroeder,** Assistent am Mineralogischen Institut der Universität Heidelberg. Mit 156 Abbildungen. VIII, 199 Seiten. Gr.-8° 1950. DM 15.60

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

42. Jahrgang Heft 7 (Erstes Aprilheft) 1955

Albrecht Bethe †.

Von Erich von Holst, Wilhelmshaven.

Am 19. Oktober 1954 ist Albrecht Bethe in Frankfurt am Main im Alter von 82 Jahren sanft entschlafen, einer der Begründer unserer heutigen vergleichenden Physiologie. Die Erinnerung an diesen so lebendigen, weit über sein Fach hinaus vielseitig interessierten Geist will keinen Gedanken an einen „Nachruf" wie an etwas Geschehenes, Erloschenes aufkommen lassen. So möge den Nekrolog eine am 25. April 1947 zu seinem 75. Geburtstag gehaltene Festrede ersetzen, die Bethe, im geschmückten und von Studenten und Gratulanten überfüllten Auditorium seines Instituts, teils kopfnickend, teils schmunzelnd, anhörte und auf die er humorvoll erwidernd darlegte, er habe zu seiner Wissenschaft nie ein anderes Verhältnis gehabt als das eines Liebhabers. —

„Wer in einem Werk über die Geschichte der Biologie den Entwicklungsstand dieser Wissenschaft um die Jahrhundertwende betrachtet, der wird dort wiederholt dem Namen Albrecht Bethes begegnen, eines erfolgreichen Neurohistologen, eines Reflexforschers und Erfinders sinnreicher Versuche zum Orientierungsverhalten der Insekten. Legt er dies Buch beiseite und greift zu einem der jüngsten Hefte der ‚Naturwissenschaften', so begegnet er dem gleichen Namen — und wieder (oder immer noch) ist die nervöse Substanz und ihre Leistung das Grundthema. Zwischen jenen Anfängen und diesem (derzeitigen) Endpunkt spannt sich ein Lebenswerk aus, das, wollte man es in seiner ganzen Vielgestaltigkeit schildern, ein Stück Geschichte der neueren Biologie umfaßte. Die Lebensarbeit eines Forschers, der zugleich Zoologe und Mediziner, Histologe und Physiologe ist, könnte wohl nur ein Alters- und Weggenosse Bethes, und dazu einer von ähnlicher Vielseitigkeit, wirklich würdigen. Doch Männer solcher Art sind rar seit je, und in unseren Trümmern mag sich vielleicht keiner mehr finden. Anderen, Jüngeren, die zum Teil hier unter uns sind und die berufener wären als ich, an diesem Tage das Wort zu ergreifen, ist im Namen der demokratischen Freiheit das Reden verboten. Und darum sei einem Zoologen der Versuch gestattet, in einigen groben Strichen die Entwicklungslinien dieses Forscherlebens zu zeichnen.

Bethe hat im Laufe eines halben Jahrhunderts auf vielen Äckern des weiten Feldes unserer Wissenschaft geforscht, viele befruchtende Ideen ausgestreut und an Ergebnissen reiche Ernte gehalten. Manches davon gehört der Geschichte an, vieles dem anonymen Bestande unserer lebendigen Allgemeinbildung. Dem ‚anonymen' Bestande, das sei durch ein kleines Erlebnis erläutert: Es wird jetzt 14 Jahre her sein, und ich arbeitete seit einigen Tagen als junger Dr. phil. und Stipendiat an Bethes Institut, da kam die Sprache auf die Orientierung der Tiere im Raum. Ich erzählte ihm das verblüffende Experiment von den Bienen, denen, derweil sie ausgeflogen sind, ihr Haus um einige Meter weiter gestellt wird. Die Abwesenden kommen wieder heim, und siehe da, sie versammeln sich in der Luft genau an der Stelle, wo zuvor ihr Stock gestanden hatte und fliegen dort umeinander. Erst nach und nach finden sie ihr Haus an seinem neuen Standplatz.— Bethe ließ mich ruhig ausreden, dann deutete er mit dem Zeigefinger auf sich selbst und sagte: ‚das freut mich doch, daß mein Geisteskind durch mehr als ein Menschenalter so munter geblieben ist.' Seither ist mir noch oft, wenn ich meinen eigenen Schülern über Dinge berichtete, die von Bethe herstammen, diese Erinnerung wieder aufgetaucht, und ich sehe ihn lächelnd die gleiche Bewegung machen. — So reicht eine Generation der nächsten den Becher, und ich denke, daß es für einen Forscher keine schönere Form der irdischen Unsterblichkeit geben kann als dieses Einmünden in den namenlosen Strom der lebendigen Überlieferung.

Jene frühen Experimente über tierisches Verhalten, deren eines ich eben nannte, sind nur der eine Weg, auf dem Bethe versucht hat, den Problemen des rätselhaftesten aller Organe, des Nervensystems, auf die Spur zu kommen. Der andere Weg führte ihn hinein in die Feinheiten des strukturellen Aufbaus der nervösen Substanz. Durch die Entwicklung neuer Färbemethoden gelang es ihm, weit in das Innere der Nervenkabel und Ganglienzellen bis zum feinsten Netzwerk der Neurofibrillen vorzudringen und auf diesem Forschungsgebiet seinen Namen in jungen Jahren schon in eine Reihe mit denen berühmter Neurohistologen, des Spaniers Ramon y Cajal, des Ungarn Apathy, zu stellen. Doch bleibt Bethe nicht gleich diesen Männern bei der fixierten Struktur stehen, ihre Kenntnis ist ihm nur Mittel zum Zweck, sein eigentliches Anliegen bleibt immer das lebendige Geschehen, das sich an solchem Substrate abspielt. So tritt zur Histologie das physiologische Experiment. Der noch lebende Nerv wird elektrisch erregt und dann fixiert; es zeigen sich jetzt charakteristische Färbungsunterschiede an der Anode und Kathode, die im toten Nerven nicht auftreten; es scheint, als wenn eine Substanz an den Nervenfibrillen, die ‚Fibrillensäure' gebildet wird — ein Schluß, der erst in jüngster Zeit auf ganz anderem Wege bestätigt wurde.

Doch dieser Hinweis auf die Bedeutung der Fibrillen genügt ihm noch nicht. Sind sie wirklich das erregungleitende Element, dann müßte sich das auch experimentell nachweisen lassen. Charakteristisch für Bethe, den Zoologen, ist der originelle Weg, den er hier beschreitet. Es gibt ja Würmer, die beim Kriechen sich strecken und verkürzen, wobei das Nervensystem sich dehnt und kontrahiert. Bethe stellt zunächst (wie schon vor ihm Apathy) fest, daß die Neurofibrillen sich nicht mitverkürzen; sie liegen im kontrahierten Bauchmark geschlängelt. Und er findet nun in Reizversuchen, daß die Leitungszeit von einem zum anderen Ende des Bauchmarks konstant und unabhängig von dessen Streckungsgrad ist. Folglich müssen es die Fibrillen sein, die die Leitungsgeschwindigkeit bestimmen.

Die Beschäftigung mit dem elektrisch gereizten Nerven führt Bethe zu allgemeineren Vorstellungen über den Vorgang der Erregung. Er erkennt, von der Erregungstheorie des Physikers Nernst ausgehend, daß den Konzentrationsänderungen der H- und OH-Ionen an den feinen inneren Membranen eine wichtige Vermittlerrolle im Erregungsprozeß zukommt. Dieser Weg führt dann weiter zu vergleichenden Versuchen über die Permeabilität verschiedener lebender Membranen. Die Durchlässigkeit der Körperwände für Wasser und gelöste Substanzen wird an Meerestieren untersucht und dabei auch manches Wichtige über die Hilfsmittel, mit denen Tiere ein gestörtes Gleichgewicht in ihrer Leibesflüssigkeit wieder herzustellen vermögen, ans Licht gebracht.

Vom Nervensystem und dessen Erregungsgesetzen ausgehend, gelangt Bethe, wie es ja naheliegt, zu den beiden anderen erregbaren Geweben, die mit dem Nervensystem leitend verbunden sind: den Sinnesorganen und den Muskeln; — drei Systemen, die er im Laufe der Zeit immer mehr als eine funktionelle Einheit zu sehen lernt. Bei den Muskeln sind es zunächst deren verschiedene Tätigkeitsformen, die sein besonderes Interesse finden: der verblüffend hohe ‚Tragerekord' der glatten Tonusmuskeln (bei gleichzeitig minimalem Energieumsatz) und dann die reversiblen Kontrakturen im quergestreiften Bewegungsmuskel, die auf eine Umlagerung der Mizellen in der Muskelsubstanz hindeuten. Dieser Arbeitsweg führt einerseits weiter zu vergleichenden Kraftmessungen am Menschen (so an den Sportlern auf der Amsterdamer Olympiade), andererseits zu Experimenten über die muskuläre Bewegung künstlicher Gliedmaßen bei Amputierten — Versuche, die gipfeln in der Konstruktion einer künstlichen Hand mit gleitender Koppelung der einzelnen Gelenke, einer Hand, die sich selbsttätig jeder Form des zu umgreifenden Gegenstandes anzupassen vermag.

Das sind Wege, die vom Problem der Erregung ausgehend, schließlich in entfernte Bereiche führen. Doch bleibt Bethe dabei der Grundfrage treu, er sucht immer wieder nach neuromuskulären Systemen, die die Erscheinungen der Erregbarkeit und der mit ihr auf das engste verknüpften Rhythmizität möglichst rein darstellen; und er findet sie einmal im Wirbeltierherzen und zum anderen in der sich, ebenfalls pumpend, durch ihr Lebensmedium fortbewegenden Meduse. Erregbarkeit, Rhythmik und Periodik von Herz und Meduse werden vergleichend immer weiter analysiert mit dem Ziele, den auslösenden Primärvorgängen auf den Grund zu kommen. Zur Klärung der Situation stellt Bethe physikalische Modellversuche an, und gerade in jüngster Zeit hat er uns ein elektrisches Kippschwingungsmodell beschert, das nicht nur die Fülle normaler und pathologischer Periodenformen bei Herz, Meduse und anderen lebenden Systemen nachahmt, sondern auch durch äußere Reize (mechanische, elektrische und Lichtreize) erregt werden kann. Auf diesem Modell gründet Bethes neue Hypothese, daß Reizbarkeit und Rhythmizität auf chemischen ‚Kippschwingungserscheinungen' beruhen.

Am sichtbarsten wird die Folgerichtigkeit in Bethes Denk- und Arbeitsweise, wenn wir (von allem Detail absehend) den Entwicklungsgang seiner eigenen Einstellung zum Problem der nervösen Leistung verfolgen. Zu Beginn ist er, seiner Zeitströmung entsprechend, überzeugter Mechanist. In seinem Buche ‚Allgemeine Anatomie und Physiologie des Nervensystems', das er mit 30 Jahren schreibt, erscheint noch als eigentliches Ziel der Forschung die Erklärung der nervösen Leistung durch Zurückführen auf bestimmte Reflexe mit örtlich festgelegten Reflexzentren, also die Erklärung der Funktion durch die Struktur. Doch allmählich vollzieht sich in seiner Grundanschauung ein Umschwung, der Wandel von einer mechanischen zu einer dynamischen Denkweise, ein Wandel, wie er ja für die Entwicklung der modernen Physiologie überhaupt so bezeichnend ist. In seiner Lehre von der ‚Plastizität' des Nervensystems hat dieser Umschwung weithin sichtbaren Ausdruck gefunden. Dem Fernerstehenden mochte die Plastizitätslehre in ihrer allgemeinen, so wenig lehr- und lernbaren Formulierung zunächst wohl als ein Verzicht, vielleicht gar als ein Abgleiten in verkappten Vitalismus erscheinen (wie es für den letzten Lebensabschnitt manches Naturforschers so typisch ist). Für Bethe war es etwas anderes: ein Wegräumen erstarrter Denkformen, die Wegbereitung zu neuer, exakterer physikalischer Analyse — kurz, der Gang durch eine zweite Jugend!

Um was handelt es sich bei dieser Lehre? Man hatte schon früher hier und da Beobachtungen gemacht, die zu einer starren Reflex- und Zentrenauffassung schlecht paßten — doch stellte man sie (als Kuriosa gleichsam) beiseite. Bethe erst zeigt uns, daß es sich hier um allgemeine Erscheinungen handelt. Wenn man Muskeln einseitig von ihrem Sehnenabsatz abtrennt und vertauscht wieder annäht, etwa Gliedmaßen- oder Augenmuskeln, so werden diese Glieder oder Augen sehr bald wieder richtig, d.h. sinngemäß bewegt. Das Gleiche ergibt sich bei Überkreuzung oder Vertauschung von Nerven, nachdem durch Neueinwachsen von Fasern in den vernähten Nervenstumpf die gelähmten Muskeln wieder beweglich geworden sind — Tatsachen, die ja für die Kriegschirurgie eine gewaltige Bedeutung bekommen haben und die sich nur durch eine zentrale Umstimmung, eine Neuanpassung an die veränderte Aufgabe verstehen lassen. Werden Gliederfüßern, etwa Insekten oder Krebsen, einige oder viele Beine amputiert, so laufen sie (und zwar unmittelbar nach dem Eingriff) in einer neuen, oft völlig anderen, immer aber denkbar zweckmäßigen Bewegungskoordination. Da die Möglichkeiten der Beinkombination bei vielbeinigen Tieren sehr zahlreiche sind, so wäre es absurd, für jede neue Bewegungsordnung starre (latent bereitliegende) Reflexe anzunehmen. Solche und viele ähnliche Befunde sind es, die Bethe schließlich zur Annahme einer allgemeinen ‚Anpassungsfähigkeit des Zentralnervensystems' führen. Nicht ein Mosaik von Reflexen in zugehörigen, isoliert gedachten Zentren, sondern ein dynamisches Geschehen in einem riesigen Netzwerk miteinander verbundener Zellen, in welchem Erregungen sich allseitig mit Dekrement ausbreiten, das ist die Grundthese der Plastizitätslehre. Diese Lehre hat weiten Wiederhall bei Biologen wie bei Medizinern, aber auch manchen scharfen Widerspruch erfahren. Im ganzen, so kann man wohl sagen, hatte sie auf die Diskussion eine katalysatorische Wirkung. Bethe bereiten seine Gegner nicht allzu viel Sorgen: ‚Gehe hin zur Ameise, Du Fauler' (so zitiert er den König Salomo) ‚und sehe ihre Weise an, daß Du klug werdest'.

Für mich selbst ist die Plastizitätslehre die anziehende Kraft gewesen, die mich vor 14 Jahren von Berlin hierher zog und später das geöffnete Tor, durch das neue, unerwartete Wege zur Analyse der nervösen Koordination sichtbar wurden. Und darum darf auch ich, als Zoologe, mich unter BETHEs Schüler zählen, obschon ich, wie er sagt, erst als ‚Imago' zu ihm kam.

BETHE gehört nun freilich — obschon er viele Schüler gehabt hat — nicht zu jenen Forschern, die gern eine Schule von geistig abhängigen Jüngern um sich versammeln. Seine Wirkung ist weniger eine örtliche, auf das Zentrum seiner Tätigkeit beschränkte, sondern sie breitet sich im Netzwerk der biologischen Forschung, das unsere Erde umspannt, allseitig aus (und ich möchte behaupten, ohne ‚Dekrement'). Unbeeinflußbare Eigenständigkeit des Geistes verbindet sich nämlich bei ihm mit einer entsprechenden Forderung an seine Umgebung; Unselbständigkeit oder gar persönliche Devotion ist ihm in der Seele zuwider. Ebenso fehlt ihm — ich muß hier sagen: leider — der Drang, seinen Schülern unablässig von dem eigenen Wissen und der eigenen Erfahrung dozierend mitzuteilen. ‚Das ist wohl mein Prinzip', so schreibt er mir später einmal, ‚daß ich meine Schüler alles allein tun lasse; wenn es nötig ist, bin ich dann doch immer zu haben'. Selbständigkeit des kritischen Denkens und des Könnens ist ihm wichtig vor allem anderen.

Wer das Organ dafür besaß, konnte freilich in solcher ‚Schule' BETHEs doch Dinge lernen, die wesentlicher sind als Einzelwissen: daß man das Große und Allgemeine stets im Auge behalten und doch zugleich im Kleinen, im Technischen penibel bis zur Kleinlichkeit sein kann, ja sein muß, wenn die Ergebnisse Dauer haben sollen; — daß in der Wissenschaft gesicherte Tatsachen schwer zu gewinnen sind, aber lange (vielleicht immer) bestehen, Hypothesen aber billig und meist kurzlebig sind; — daß eine Theorie zu ‚beweisen' unendlich schwer ist (was man landläufig so nennt, ist meist kaum ein Plausibel-machen); — daß es gefährlich ist, Tatsachen in wichtige und unwichtige einzuteilen, weil der angelegte Wertmaßstab vielleicht aus einer falschen Theorie entspringt; — daß die kürzeste Formulierung eines Ergebnisses stets auch die beste ist, während die mehrfache Wiederholung eines, und sei es noch so schönen, Gedankens Mißtrauen weckt, denn sie schmeckt nach Überreden, wo es allein gilt, zu überzeugen; — schließlich, daß ein ‚Gelehrter' nicht an seinem Wissensumfang, sondern an der Art erkannt wird, wie er durch kritische Auseinandersetzung mit den Dingen sich dieses Wissen zu eigen macht.

Doch solche Aufzählung behält peripheren Charakter, wenn nicht die Quelle deutlich wird, aus der bei BETHE die Einheit von Mensch und Forscher fließt, welche erst die Nachhaltigkeit seiner (vom Schüler zunächst nur wenig gespürten) Wirkung verständlich macht: es ist die innige Verbindung zwischen einem kritisch-strengen Verstande, künstlerischer Phantasie und einem empfindsamen, der Wahrheit und Gerechtigkeit ergebenen Herzen. BETHE ist, glaube ich, im Grunde ein echter ‚Wahrheitsfanatiker', ein Mann, dem es nichts ausmacht, dem allgemeinen Strom entgegen zu schwimmen, wo es gilt, einer schwachen und unterdrückten Idee — oder Person oder Menschengruppe — zu ihrem Recht zu verhelfen. Aus dieser Wurzel erklärt sich seine Bereitschaft zu scharfer, von ihm stets mit sportlicher Fairness geführter Diskussion; aus ihr erklärt sich die Unbedenklichkeit kühner, auch schon in der Jugend gegnerische Autorität niemals scheuender Hypothesen. So erklärt sich aber auch sein öffentliches Eintreten für die Schwachen, die Benachteiligten in jeder politischen Ära, ohne Rücksicht auf etwaige persönliche Folgen. Solche Charaktere werden freilich in allen autoritären Staaten als Lehrer das Prädikat ‚untragbar' erhalten.

Lieber Jubilar! Möge die heutige Jugend von Ihnen lernen, daß es keine größere Sünde wider den Geist gibt als das ‚Mitläufertum' in jedweder Gestalt. Und möge Ihnen selbst, der Sie jetzt wieder als Lehrer vor ihr stehen, noch Ihr alter Wunsch in Erfüllung gehen, einmal statt der Medizinervorlesung eine ‚allgemeine Physiologie' zu lesen, als Quintessenz all Ihrer Erfahrungen. Sie soll, nach Ihrem eigenen Vorbild, mit kritischem Geiste aufgenommen, doch von treuen Händen bewahrt und weitergegeben werden an die, die nach uns kommen — im Namen der Kontinuität des forschenden Menschengeistes." —

Auch dieses letzte, lang geplante Werk hat BETHE noch vollendet, sein Erscheinen miterlebt. Nun ist dieser immer wache, Persönlichem wie Sachlichem mit beweglichem Interesse zugewendete Geist erloschen. — Es wird Zeit brauchen, bis seine Freunde und Schüler das ganz erfassen können.

Eingegangen am 26. Oktober 1954.

Über die Grundlagen, Ziele und Möglichkeiten einer mechanischen Theorie der Sternsysteme.

Von E. FINLAY FREUNDLICH und R. KURTH.

I. Die mechanische Theorie der Sternsysteme gleicht im gegenwärtigen Zustande einem Hause, das zum Teil auf Fels, zum Teil auf Sand errichtet wurde. Diese Situation hat mehrere Ursachen. Die eine ist die Übertragung der kinetischen Gastheorie auf Sternsysteme, von der immer deutlicher wird, daß sie prinzipiell unzulässig ist. Ein zweiter Grund mag eine gewisse Sorglosigkeit in den mathematischen Schlußweisen sein. Diese ist hier sicherlich *noch* bedenklicher als in der irdischen Physik; denn unmittelbare Erfahrung, die uns korrigieren könnte, steht nur in geringem Umfange und in geringer Güte zur Verfügung.

Es besteht somit ein dringendes Bedürfnis, die Grundlagen der mechanischen Theorie der Sternsysteme auf ihre Tragfähigkeit hin zu überprüfen. Im folgenden sollen daher einige grundsätzliche Betrachtungen zu diesem Fragenkomplex angestellt werden.

II. Zunächst vergegenwärtigen wir die methodischen Ansätze, die überhaupt möglich erscheinen:

1. Wir unterlegen dem wirklichen Sternsystem das Modell eines Systems von n Massenpunkten — d.h., wir treiben Himmelsmechanik (vgl. IV.).

2. Wir unterlegen das Modell eines strömenden Kontinuums. Das ergibt die Stellardynamik im engeren Sinne (V.).

3. Wir unterlegen eine geeignete Vereinigung von Punkt- und Kontinuum-Vorstellung, indem wir kontinuierliche Wahrscheinlichkeiten für Ort und Bewegungszustand von diskreten Massenpunkten definieren, berechnen und deuten. Das wäre statistische Mechanik. Wie jedoch in III. gezeigt werden wird, ist für Sternsysteme dieser Ansatz nicht wirklich durchführbar.

Ferner haben wir die inhaltlichen Grundannahmen festzulegen, aus denen heraus die Theorie im Rahmen der jeweiligen Grundvorstellung entwickelt werden soll, und zwar ohne irgendwelche zusätzlichen Hilfsannahmen. Für alle drei soeben genannten Grundansätze fordern wir die Gültigkeit der NEWTONschen Mechanik, d.h. die Gültigkeit

a) des Gesetzes von der Erhaltung der Masse,
b) der NEWTONschen Bewegungsgleichungen,
c) des NEWTONschen Gravitationsgesetzes.

Weitere Voraussetzungen sollen nicht benutzt werden dürfen. Von der Bedeutung der interstellaren Materie soll zunächst abgesehen werden; das Problem ist ohnehin verwickelt genug. Natürlich könnte man auch eine relativistische Theorie versuchen. Jedoch liegt für sie noch kein wirkliches Bedürfnis vor, solange die sicherlich viel einfachere NEWTONsche Theorie noch nicht entwickelt und auf ihre Leistungsfähigkeit geprüft worden ist.

Wir gehen nun die drei methodischen Grundansätze in der Reihenfolge 3, 1, 2 durch.

III. Der statistischen Mechanik liegen ganz bestimmte, ziemlich enge Voraussetzungen zugrunde. Es ist unbewiesen und kaum anzunehmen, daß diese Voraussetzungen für gravitierende n-Körpersysteme zutreffen. Die entscheidende Schwierigkeit bereitet die Definition der mathematischen Wahrscheinlichkeit für die Zustände des jeweils betrachteten Systems. Wir kennzeichnen diese durch je einen Punkt im $6n$-dimensionalen Phasenraum Γ. So werden wir dazu geführt, Wahrscheinlichkeiten für die Lage eines beliebig herausgegriffenen Punktes in Γ zu definieren. Es geschieht dies zweckmäßig mittels einer Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum, die im wesentlichen folgende Eigenschaften haben muß: Sie ist nichtnegativ, sie ist zeitunabhängig, sie ist normiert (d.h., dem ganzen Phasenraum kommt die Wahrscheinlichkeit 1 zu), sie ist ein Erstes Integral der Bewegungsgleichungen. (Unscharf formuliert bedeutet die letzte Forderung: Ereignissen, die sich gegenseitig eindeutig bestimmen, sind gleiche Wahrscheinlichkeiten zuzuordnen.)

Es ist für das n-Körpermodell bisher nicht gelungen, eine Wahrscheinlichkeitsdichte zu finden, die all diesen Forderungen zugleich genügt. Daß es sie gibt, ist überaus unwahrscheinlich. Es liegt dieselbe Schwierigkeit vor, auf die man beim n-Körperproblem der Himmelsmechanik ($n \geq 3$) auf der Suche nach Stabilitätskriterien stößt: Die Flächen konstanter Energie im Phasenraum erstrecken sich ins Unendliche. Das liegt an der besonderen Art des Gravitationspotentials.

Daher ist die Übertragung der statistischen Gastheorie auf gravitierende Massenpunktsysteme unzulässig. Begriffen wie „mittlere freie Weglänge" entspricht im Sternsystem kein wirklich definierter Sinn. Auch anschaulich ist das einleuchtend: Für die mit wachsender Entfernung nur langsam abfallenden Gravitationskräfte gibt es keine scharf definierte Reichweite. Eine statistische Theorie der Gase ist nur möglich, weil das Molekelsystem durch die Wände eines festen Gefäßes oder durch das Schwerefeld der Erde zusammengehalten wird. Diese äußeren Kräfte müssen in eine jede strenge Theorie explizit eingehen. So sind unter anderem folgende Behauptungen für die Sternsysteme unbewiesen und vermutlich (oder sicher) falsch:

Es gibt eine Gleichverteilung der Energie.

Mit der Zeit stellt sich eine MAXWELLsche Geschwindigkeitsverteilung her.

Ihr entsprechend „verdampfen" die Kugelhaufen.

Die Systeme streben isothermen Endzuständen zu.

Einige Bestimmungen der Zeitskala oder des „Alters der Welt" stützen sich auf diese Sätze. Sie haben somit keinerlei wirkliche Grundlage.

IV. An die Stelle der Statistik sollte eine Himmelsmechanik der Sternsysteme treten. Sie ist erst in Ansätzen entwickelt. Für sie hat man zunächst die zehn Integrale der Bewegungsgleichungen und den Virialsatz. Bei seiner Anwendung ist zu bedenken, daß man es mit Zeitmittelwerten und nicht mit Augenblickswerten zu tun hat. Ferner könnte die LAGRANGEsche Identität für das „Trägheitsmoment" vielleicht weiteren Aufschluß geben [*5*]. Neuerdings hat HIL'MI ein, allerdings schwaches, hinreichendes Kriterium für den Zerfall eines Systems in Teilsysteme mitgeteilt [*6*]. Auch die LAGRANGEsche Identität liefert ein solches.

Weitere und noch schärfere Kriterien dieser Art aufzustellen, erscheint als die wesentliche Aufgabe. Nach E. HOPF [*7*] gibt es nämlich (bis auf relativ ganz seltene Ausnahmefälle) nur zwei Möglichkeiten für das Verhalten eines mechanischen Systems: Entweder kommt sein Zustand dem Anfangszustand immer wieder beliebig nahe, oder aber mindestens eine Impuls- oder Ortskoordinate wächst mit der Zeit über alle Grenzen.

Jene Kriterien würden dann zwischen diesen beiden Möglichkeiten genauer entscheiden lassen und damit zu Aussagen über das Verhalten des Systems „im großen und ganzen" führen.

V. In der eigentlichen Stellardynamik wird das Sternsystem durch die Massendichte ψ einer im 6-dimensionalen Orts-Geschwindigkeitsraum strömenden kompressiblen Flüssigkeit beschrieben. ψ heißt die Verteilungsfunktion des Modells. Fundamental ist der von POINCARÉ, JEANS u. a. ausgesprochene Satz: ψ ist ein Erstes Integral der NEWTONschen Bewegungsgleichungen. Mit ihm ist die LIOUVILLEsche Gleichung im wesentlichen äquivalent.

Verschiedentlich wurde versucht, aus dieser Gleichung allein eine stellardynamische Theorie zu entwickeln, also das Postulat c in II. beiseite zu lassen. Jedoch brauchen die entwickelten speziellen Lösungen durchaus nicht mit den Besonderheiten der Gravitationskraft vereinbar zu sein. Das stellte sich in der Tat auch bei der CHANDRASEKHAR-SCHÜRERschen Theorie zeitveränderlicher Systeme heraus [*3*], [*9*].

Die Theorie muß also von der vollständigen und möglichst allgemeinen Formulierung des Problems ausgehen — eben von jenen drei Postulaten. Es wurden bisher folgende Ergebnisse gezeitigt:

1. Bei gegebener Anfangsverteilung $\psi_{t=0}$ existiert (für ein gewisses Zeitintervall) immer eine und nur eine vernünftige Verteilungsfunktion ψ, und diese ändert sich mit $\psi_{t=0}$ stetig.

2. Die Beweismethode liefert zugleich ein Näherungsverfahren für die wirkliche Berechnung des Modells. Es wurde an einem Beispiel ausprobiert: Eine nahezu homogene Kugel mit MAXWELLscher Geschwindigkeitsverteilung wurde als Anfangszustand vorgegeben. Das System zieht sich bis zu hoher Konzentration zusammen und dehnt sich dann wieder aus. Wie genauere Rechnung zeigt, kehrt die Strömungsgeschwindigkeit in den äußeren Teilen des Modells eher die Richtung um als in den innern [4].

3. Jedem Modell kommt eine natürliche Zeitskala von der Größenordnung

$$t^* = 1/\sqrt{G\overline{D}} \approx 10^7/\sqrt{\overline{D}_{[\odot/pc^3]}}\ [\text{Jahre}]$$

zu. (G Gravitationskonstante, $\overline{D}$ mittlere Dichte.) Mit der Anwendbarkeit der Modelle auf die wirklichen Sternsysteme kann nur für Zeitintervalle von der Größenordnung der Zeitskala gerechnet werden.

Eine wesentliche Frage ist nun: Kann es stationäre (d.h. zeitunabhängige) Modelle mit endlicher Gesamtmasse geben? Und, wenn ja, wie sind sie charakterisiert? Für sie würde man nach dem JEANSschen Satz mindestens *ein* Integral der Bewegungsgleichungen kennen, das Energieintegral; bei Kugel- oder Rotationssymmetrie außerdem noch das Flächenintegral.

Zunächst würde aus 1. und 3. folgen:

4. Stationäre Modelle sind für die Dauer der Zeitskala stabil. Im Falle der Kugelsymmetrie ist die Existenzfrage gelöst worden [8]:

5. Es gibt stationäre kugelsymmetrische Modelle. Hängt die Verteilungsfunktion ψ allein von Energie- und Flächenintegral ab, so haben die äußeren Teile des Modells nahezu den Aufbau einer polytropen Gaskugel.

Für rotationssymmetrische Modelle ist dagegen die Frage noch unbeantwortet. Das mathematische Problem ist äußerst schwierig. In allen bisherigen Lösungsversuchen finden sich Lücken im Beweisgange.

Das Ergebnis 5 sagt aus, *welche* stationären kugelsymmetrischen Systeme existieren können. *Wie* sie entstehen, wie insbesondere sich die (vermutlich stationären) realen Kugelhaufen mit ihrer hohen Konzentration gebildet haben, kann allem Anschein nach von den angenommenen Grundlagen aus (a—c in II.) *nicht* verstanden werden. Man muß, wie es scheint, dissipative Prozesse, also wohl die mechanische Einwirkung interstellarer Materie hierfür verantwortlich machen — obgleich wiederum der gegenwärtige Gehalt der Kugelsternhaufen an interstellarer Materie sicherlich überaus gering ist.

VI. Die wesentliche Voraussetzung für eine Anwendung der Theorie auf die wirklichen Systeme ist: Diese unterliegen in hinreichender Näherung tatsächlich nur der eigenen Gravitationskraft. Das kann höchstens für beschränkte Zeitintervalle zutreffen. Und zwar müssen dann die betrachteten Systeme von allen andern Systemen genügend weit entfernt sein, und eine eventuelle interstellare Materie darf keinen merklichen Einfluß ausüben. Letzteres dürfte für die Kugelsternhaufen in ihrem gegenwärtigen Zustande, dürfte aber kaum für die Spiralsysteme zutreffen.

Die *erste Grundfrage* ist nun: Was ist die vergangene, was die zukünftige Geschichte des Systems? Das Problem entspricht dem der Bahnbestimmung im Planetensystem: Wir haben die Anfangsbedingungen durch Beobachtung und aus ihnen den weiteren Ablauf der Bewegungen durch Rechnung zu bestimmen. Die Anfangsbedingung ist die Verteilungsfunktion $\psi_{t=0}$ zur Zeit der Beobachtung $t=0$. Die empirische Ermittlung von $\psi_{t=0}$ ist jedoch nicht einmal bei den Kugelsystemen in eindeutiger Weise möglich.

Für die Stellardynamik bliebe noch der Ausweg einer kosmogonischen Hypothese. Auf Grund einer solchen wurde auch das in V., 2. genannte Modell entworfen — und auf Grund der Schlußbemerkungen von V. wieder verworfen. Aber eine solche Hypothese könnte grundsätzlich nur als Notbehelf angesehen werden. Andererseits wäre sie wohl die einzige praktische Möglichkeit, die *zweite Grundfrage* zu beantworten: Wie ist die beobachtete Verteilung $\psi_{t=0}$ zu erklären? Denn die Mechanik allein könnte eine Antwort doch wohl nur so geben: Unter den weitaus meisten „vernünftigen" Anfangsverteilungen $\psi_{t=-t_0}$ $(t_0 \gtrsim t^*) - t^*$ die natürliche Zeitskala (s. V., 3.) — strebt das System die gegenwärtige Verteilung $\psi_{t=0}$ an. Aber das näher zu untersuchen, erscheint vorläufig als ein mathematisch hoffnungsloses Unterfangen. Auch wäre die Anwendung der stellardynamischen Methode auf so große Zeitintervalle nach V., 3. bedenklich.

Also bleibt nur der Versuch einer kosmogonischen Hypothese, die *alle* Erscheinungen im Universum umfaßt. Sie hätte eine ganz bestimmte Verteilung $\psi_{t=-t_0}$ zu liefern — entweder in unmittelbarem hypothetischen Ansatz oder auf Grund einer Theorie der Sternentstehung. Falls $t_0 \lesssim t^*$, würden wir hieraus $\psi_{t=0}$ berechnen und mit den Beobachtungen vergleichen können. Im Falle $t_0 \gg t^*$ gäbe es keine Möglichkeit verläßlicher Rechnung.

Von einer solchen Theorie sind wir noch weit entfernt. Solange sie nicht überzeugend gelungen ist, wird es immer zweifelhaft bleiben, ob die Fragestellung der Kosmogonie überhaupt sinnvoll ist — außer sie sei als Leitfaden der Einzelforschung gemeint. — Jedenfalls sind wir gegenwärtig und wohl noch für lange Zeit außerstande, die Struktur auch nur eines einzigen Sternsystems befriedigend zu erklären.

Literatur.

[1] CAMM, G. L.: Monthly Not. **101**, 195 (1941). — [2] CAMM, G. L.: Monthly Not. **112**, 155 (1952). — [3] CHANDRASEKHAR, S.: Principles of Stellar Dynamics. Chicago 1947. — [4] KURTH, R.: Z. Astrophysik **25**, 33 (1951). — [5] FREUNDLICH, E. FINLAY: Monthly Not. **107**, 268 (1947). — [6] HIL'MI, G. F.: Math. Rev. **13**, 789 (1952). — [7] HOPF, E.: Math. Ann. **103**, 710 (1930). — [8] KURTH, R.: Allgemeine Theorie stationärer kugelsymmetrischer Sternsysteme. Noch unveröffentlicht. — [9] SCHÜRER, M.: Astron. Nachr. **273**, 230 (1943).

University Observatory, St. Andrews.

Eingegangen am 20. Juli 1954.

Die Korrespondenz zwischen Morphologie und Struktur der Kristalle*).

Von W. KLEBER, Berlin.

Die Fragen des Kristallwachstums, die heute in erster Linie diskutiert werden, kreisen im wesentlichsten um zwei Schwerpunkte: Es interessieren einmal Probleme, die grundsätzlich durch die FRANKsche Theorie des Spiralwachstums ausgelöst und eng mit den subtilen störungsempfindlichen Elementarprozessen an der Kristalloberfläche verknüpft sind [*1*]. Zwar sind die akzessorischen Oberflächenbildungen nicht gerade ein neues Objekt unseres Interesses, aber diese Bildungen werden nun von einer modernen Basis aus betrachtet. Zweitens beschäftigen wir uns — und auch da müssen wir sagen: immer noch — mit der Korrespondenz zwischen Morphologie und Struktur. Hierunter versteht man allgemein die Beziehung zwischen den Gesetzmäßigkeiten der äußeren Kristallgestalten (Morphologie) und jenen des inneren Aufbaus der Kristalle aus Atomen, Ionen oder Molekeln (Struktur). Beispielsweise besteht eine solche — sehr enge — Beziehung zwischen der inneren und äußeren Symmetrie (Punktgruppen — Raumgruppen). Im Kern beider Fragen steht eigentlich die *Kristallfläche*. Wie mir aber scheint, versteht man in den beiden angeführten Fällen jeweils etwas ganz Verschiedenes unter dem Begriff Fläche. Für die erste Problemgruppe, die sich mit den Subbildungen der Oberfläche befaßt, ist Fläche im allgemeinen (mathematischen) Sinn gemeint. Im zweiten Falle gehen wir von der Fläche „im kristallmorphologischen Sinne" aus, die als *Ebene* dem Rationalitätsprinzip gehorcht [*2*]. Die Diskussion der Korrespondenz zwischen Morphologie und Idealstruktur setzt demnach die Kenntnis des Gesamtsystems aller Flächen im morphologischen Sinne einer gegebenen Kristallart voraus.

1. Grundsätzlich löst das Korrespondenzprinzip das Problem der Anisotropie, der Symmetrie und der Rationalität, aber diese Grundbeziehungen bestimmen kaum vollständig die ausgesprochene Selektivität der Begrenzungselemente der idealen Wachstumspolyeder. Die Erfahrung zeigt nämlich, daß stets nur eine außerordentlich geringe Zahl der möglichen Flächen realisiert wird, die als mathematische Ebenen einen dem reellen Kristall entsprechenden Körper bilden. Zu einem wesentlichen Fortschritt darin hat zunächst die Konzeption von BRAVAIS [*3*] geführt. Die Korrelation zur statistischen Häufigkeit einer Fläche ist nach BRAVAIS durch den dieser Fläche entsprechenden Vektor hkl im reziproken Gitter (P. P. EWALD) gegeben, also, abgesehen von dessen Richtung, lediglich durch die Metrik der Elementarzelle. Daß mit einer solchen Grundlage keine tiefgreifende Morphologie-Struktur-Beziehung erwartet werden konnte, ist klar. Immerhin liefert das BRAVAISsche Prinzip die Möglichkeit, etwa die Komplikationsregel[1]) V. GOLDSCHMIDTs vom strukturellen Standpunkt aus zu diskutieren und als statistische Auswahlregel verständlich zu machen.

NIGGLI [*4*] hat dann auf die Bedeutung von Gleitspiegelebene und Schraubungsachse für die Belastungen[2]) und den Aufbau der Netzebenenserien aufmerksam gemacht. Er wies mit Recht darauf hin, daß die BRAVAISsche Relation lediglich symmorphe Raumgruppen[3]) erfaßt und daß durch Berücksichtigung der genannten speziellen Symmetrieoperationen bereits morphologische Hinweise für die Raumgruppe zu gewinnen sind. Damit war im Prinzip die Möglichkeit gegeben, die Korrespondenz zwischen morphologischem Gesamtsystem und Raumgruppe grundsätzlich zu untersuchen. Diese Aufgabe haben DONNAY und HARKER [*5*] ab 1937 systematisch in Angriff genommen und ihr Verfahren zu einer methodisch einfachen Technik der morphologischen Raumgruppenbestimmung entwickelt. Nach DONNAY-HARKER kann jeder Raumgruppe eine bestimmte Rangordnung der Formen zugeordnet werden, die insgesamt den „morphologischen Aspekt" bestimmen. Der „morphologische Aspekt" wird definiert als mögliche Reihe von Formen mit abnehmender Bedeutung für einen Satz von Linearelementen (Achsenverhältnis und Winkel zwischen den Achsen) in einem gegebenen Kristallsystem [*5*]. Entsprechend den 230 Raumgruppen existieren 97 morphologische Aspekte. Heute liegt eine große Zahl von Beispielen vor, die das DONNAY-HARKER-Prinzip auf Grund der morphologischen Daten erfolgreich bestätigen. Außer den von DONNAY, HARKER und Mitarbeitern untersuchten Fällen (wie z.B. Pyrit, Schwefel, Spinell, Analcim, Stephanit, Granat, Muskovit, Goethit, Lepidokrokit, Columbit, Scheelit, Vesuvian, Mikrolith, Baryt) [*5*] sind noch weitere Beispiele durchdiskutiert worden: Phosphophyllit, Hopeit, Descloizit, Strengit, Variscit, Skorodit [*6*]. Auch bei diesen Untersuchungen hat sich das Verfahren von DONNAY und HARKER im wesentlichen bewährt.

Bemerkenswert und prinzipiell wichtig sind jene Fälle, die gewisse Diskrepanzen zwischen morphologischem und strukturellem Typus anzeigen. Ein besonders lehrreiches Beispiel in dieser Hinsicht stellt Cuprit (Cu_2O) dar. Als Rangordnung der Formen lieferten statistische Untersuchungen die Folge: (111), (110), (100), (211), (221) [*7*]. Demgegenüber ergibt sich nach DONNAY und HARKER ein Überwiegen von (110) gegen (111). Die Konkurrenz der beiden Formen (111) und (110) korrespondiert mit dem strukturellen Tatbestand, daß Kupfer in der Cuprit-Struktur ein flächenzentriertes, Sauerstoff ein innenzentriertes Gitter bildet. Wenn man die absoluten Strukturamplituden als maßgeblich für die Rangordnung der Formen heranzieht, ergibt sich zwar eine entscheidende Bevorzugung des Oktaeders, für die übrigen Formen treten aber dann Komplikationen auf. Zu einer ganz guten Übereinstimmung mit der Erfahrung gelangt man, wenn für das strukturelle Gewicht der Ausdruck

*) Vortrag (Conférence Générale) beim 3. Internationalen Kristallographen-Kongreß in Paris am 22. Juli 1954.

[1]) Die Komplikationsregel besagt allgemein, daß eine Fläche (hkl) um so weniger wichtig ist, je größer die Zahlen h, k, l sind. [Genauer: Die Flächen $(h_1k_1l_1)$ und $(h_2k_2l_2)$ sind wichtiger und häufiger als die Fläche $(h_1+h_2, k_1+k_2, l_1+l_2)$.]

[2]) Die Belastung einer Netzebene (hkl) eines Gitters wird definiert als die Zahl der Eckpunkte der Elementarparallelogramme in dieser Ebene pro Flächeninhalt. Die Dimension dieser geometrischen Größe ist demnach [1/Länge^2]. Die Belastung ist damit identisch mit der reziproken Maschenweite.

[3]) Das sind jeweils alle diejenigen Raumgruppen, die der gleichen Punktgruppe und gleichen Translationsgruppe zugehören.

$(K + |F|)/S^2$ eingesetzt wird (K eine Konstante, F die Strukturamplitude, S die Maschenweite). — Vgl. folgende Tabelle 1 [*6*]!

Tabelle 1. *Cuprit.*

Form	(111)	(110)	(100) (200)	(211)	(221)
Persistenz[1]) in % . . .	89	71	67	40	15
Gesamtbelastung[2]) . . .	4,19	5,18	3,64	2,96	1,22
$S^2 = (h^2 + k^2 + l^2)$ . . .	3	2	4	6	9
$(K + \|F\|)/S^2$	391	310	125	103	56

[1]) Persistenz ist die prozentuale Häufigkeit einer Kristallform in einem bestimmten Kollektiv einer speziellen Kristallart.
[2]) Die *Gesamt*belastung berücksichtigt Cu- *und* O-Atome.

Solche Erörterungen haben notwendig eine Kritik an der DONNAY-HARKER-Methode ausgelöst. So bringt unter anderem A. F. WELLS folgende Argumente [*8*]:

a) Die Belastungen erfassen grundsätzlich nur Atome oder Ionen, die exakt komplanar sind. Wie das Beispiel des Diamantoktaeders zeigt, kann das Kriterium absoluter Komplanarität nicht immer als stichhaltig gelten. Das Problem liegt hier in der Korrelation zwischen Kristall*fläche* und Netz*ebene*. Die Schwerpunkte der Oberflächenatome dürften in den seltensten Fällen in einer mathematischen Ebene liegen.

b) Für die Stabilität einer Wachstumsfläche ist nicht ausschließlich die geometrische Belastung entscheidend, sondern der physikalische Charakter der Baueinheiten, und die kristallchemischen Bindungen spielen dabei eine wesentliche Rolle.

c) Es ist unmittelbar einleuchtend, daß die DONNAY-HARKER-Korrespondenz prinzipiell nicht in der Lage ist, die Unterschiede in den statistischen Häufigkeiten nicht-zentrosymmetrischer Parallelflächen zu erfassen.

d) Ferner hängen die Belastungen von den Parametern für allgemeine Punktlagen ab. Das wird dann besonders ins Gewicht fallen, wenn eine größere Zahl von Atomen beim Aufbau der Elementarzelle beteiligt ist. Schwierigkeiten werden sich, — wie schon das Beispiel des Cuprits gezeigt hat, — dort ergeben, wo verschiedene Atome in ein und demselben Kristallgitter Punktlagen besetzen, die verschiedenen Raumgruppen angehören, oder auch dort, wo die verschiedenen Atome Lagen besetzen, die durch einfache Translationen miteinander verknüpft sind (z. B. NaCl).

e) Nach DONNAY und HARKER müßten alle Kristallarten derselben *kubischen* Raumgruppe auch dieselbe Formentwicklung zeigen. Das ist aber, wie die Erfahrung lehrt, nicht der Fall.

Die Einwände, die das Argument b) umfaßt, können grundsätzlich nicht durch rein geometrische Betrachtungen beseitigt werden. Die Bedenken unter d) sind zum Teil dadurch zu paralysieren, daß nicht nur der „morphologische Aspekt" bestimmt wird, sondern die Belastungen direkt für jede Netzebenenserie unter Berücksichtigung sämtlicher Atomlagen explizite berechnet werden. Das ist aber nur dann möglich, wenn die Struktur bereits vollständig bekannt ist.

Das Problem der Komplanarität der Oberflächenatome ist im wesentlichen bereits von P. NIGGLI [*9*] gelöst worden. Mit dem Hinweis auf die grundsätzliche Bedeutung der Δ-Schichten („innere Übergangsschicht") hat NIGGLI letzten Endes eine neue Vorstellung vom strukturellen Aufbau einer Kristallfläche entwickelt. Δ ist dabei der Abstand zwischen der innersten und äußersten Netzebene, die nicht abgesättigte Kristallbausteine enthalten. Mit dieser Betrachtungsweise hat NIGGLI die Korrespondenz zwischen Fläche und Netzebene auf eine neue Basis gestellt: Die morphologische Fläche entspricht — auch ganz abgesehen von ihrem Realbau — nicht einer Ebene mit komplanaren Atomen oder Ionen, sondern — jedenfalls im allgemeinen — einer Oberflächenschicht mit charakteristischer Treppen- oder Pyramidenstruktur. Damit ist freilich die Netzebenenbelastung überhaupt in ihrer morphologischen Bedeutung problematisch geworden, und die hier erörterte Wechselbeziehung konnte demnach (abgesehen von Fällen mit verschwindender Δ-Schicht) nicht mehr vom BRAVAISschen Standpunkt aus diskutiert werden.

Wenn also die Frage der morphologisch-strukturellen Korrespondenz weiterentwickelt werden sollte, mußte eine ganz andere Grundlage geschaffen werden: Wieder war es PAUL NIGGLI, der eine entscheidende Blickwendung schon lange vorbereitet hatte [*10*]. Während die ältere — gerade die durch BRAVAIS induzierte — Kristallmorphologie die *Fläche* als primär wichtiges Begrenzungselement der Kristallpolyeder postulierte, stellte NIGGLI die Zone und damit das Zonensystem für die Morphologie einer Kristallart in den Vordergrund. Das zugehörende Formensystem entwickelt sich dann lediglich durch Ableitung aus dem spezifischen „Zonensatz". Damit wird gleichzeitig der Schwerpunkt der Diskussion von der Netzebene auf die, wie es NIGGLI bezeichnet hat, „ausgezeichneten strukturellen Richtungen" verlagert. Solche Richtungen sind durch kürzeste Abstände identischer Partikelschwerpunkte charakterisiert. In analoger Weise wie für die Netzebene kann auch für die Gittergerade die Belastung — in diesem Falle durch den reziproken Wert des kürzesten Abstandes — quantitativ erfaßt werden. Zwangsläufig folgt aus dem neuen Prinzip das Axiom der Korrespondenz zwischen Gittergeraden und Zonenachse.

Jedoch war auch da zu erwarten, daß keine allzu weitreichende Übereinstimmung zwischen strukturellen und morphologischen Elementen zu erzielen war. Die Gitterrichtungen mit stärkster Belastung oder kürzesten Abständen müssen nicht notwendig auch den stabilsten Zonenachsen entsprechen, — sie brauchen noch nicht einmal Richtungen größter Bildungsenergie zu sein. Wie HARTMAN gezeigt hat, sind für zusammengesetzte Gitterketten nicht die stärksten, sondern die schwächsten Kettenglieder entscheidend [*11*]. Mit dem Ziele, die Kettenbildungsenergie für die morphologische Betrachtung auszuwerten, wurden die Potentiale von Ionenketten berechnet [*12*]. Ein Vergleich der bestimmten Potentialwerte mit morphologischen Beobachtungsdaten hat gezeigt, daß parallel zu Ionenketten mit relativ hohen Kettenenergien stets die wichtigsten Flächen liegen. Später haben HARTMAN und PERDOK diesen Gesichtspunkt verallgemeinert [*13*]. Zunächst wurde dargelegt, daß ein intensiver Bindungsvektor nur dann einen entscheidenden Einfluß auf die spezifische Morphologie einer Kristallart ausüben kann, wenn diese Bindung eine *ununterbrochene* Kette durch die gesamte Struktur bildet, oder, wenn weitere Bindungen mit ihr verknüpft

sind, muß sie die schwächste in der Kette sein. Aus dem Prinzip der Raumstruktur folgt, daß solche Ketten periodisch gebaut sind. In komplizierteren Strukturen kann jede Kettenperiode aus mehreren Bindungseinheiten oder „partiellen Bindungsvektoren" („partial bond vectors") bestehen. Im allgemeinen ergibt sich dann die effektive Zonenrichtung als Vektorsumme aller partiellen Bindungseinheiten. Diese Vektorsumme wurde von HARTMAN und PERDOK als „periodic bond chain vector", kurz P.B.C.-Vektor, bezeichnet.

Die Arbeitshypothese von HARTMAN und PERDOK postuliert nun die Korrespondenz zwischen P.B.C.-Vektor und der morphologischen Formen- und Zonenentwicklung. Insbesondere ist für den Rang einer

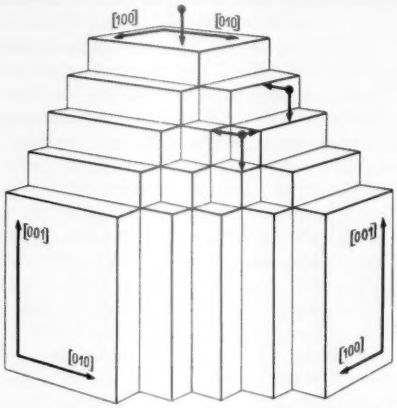


Fig. 1. *F*-Flächen (100), (010) und (001), *S*-Flächen (110), (101) und (011) und die *K*-Fläche (111) bei einem hypothetischen Kristall mit drei P.B.C.-Vektoren [100], [010] und [001] (nach HARTMAN [*11*]).

Fläche die Lage der P.B.C.-Vektoren in bezug auf die (hkl)-Ebene maßgebend. Es resultieren drei verschiedene Klassen von Flächen (vgl. Fig. 1):

F-Klasse (Klasse der „flat faces"). Das sind solche Ebenen, zu denen mehrere, aber mindestens zwei P.B.C.-Vektoren parallel liegen,

S-Klasse (Klasse der „stepped faces"). Das sind solche, die einen und nur einen P.B.C.-Vektor enthalten,

und schließlich *K*-Klasse (Klasse der „kinked faces") Das sind Flächen, die keinen P.B.C.-Vektor enthalten.

F-Flächen zeigen einen hohen morphologischen Rang. Ihre Bedeutung wächst mit der Oberflächenenergie. *S*-Flächen sind in der statistischen Häufigkeit intermediär. Ihre Bedeutung steigt mit zunehmender Kettenenergie an. Die *K*-Flächen schließlich stehen am Ende der morphologischen Rangordnung. HARTMAN [*11*] hat für eine große Zahl von Beispielen *F*-, *S*- und *K*-Flächen ermittelt und die Resultate mit den beobachteten Formensystemen verglichen. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen zufriedenstellend.

2. Es bedeutet keine Überraschung, daß bei allen Versuchen, eine Korrespondenz zwischen morphologischen und strukturellen Bauelementen herbeizuführen, Diskrepanzen mit der Erfahrung auftreten. Die Probleme, die bei der strukturellen Betrachtung der Kristallgestalten offenbar werden, liegen nicht eigentlich in der *Deutung* der festgestellten Abweichungen. Die Schwierigkeiten erscheinen zunächst einmal in der Methodik der Auswertung des morphologischen Materials. Gewiß ist durch eine große Zahl von Untersuchungen bisher gezeigt worden, daß trotz der Abhängigkeit der Wachstumsgestalten von Entstehungsbedingungen und Fundort die morphologischen Häufigkeitszahlen typencharakteristischen Werten zustreben. Die Bedenken gegen die morphologisch-statistische Methode sind jedoch mindestens im Einzelfalle nicht völlig auszuschalten. So hat beispielsweise PAUL RAMDOHR [*6*] darauf aufmerksam gemacht, daß beim Cuprit in manchen Vorkommen (110) und (100) ganz entschieden dominierend sind. In solchen Fällen können dann naturgemäß Zufälligkeiten der Flächenstatistiken zu gravierenden Fehlschlüssen Anlaß geben. Im Grunde kann hier lediglich das statistische Gesetz „der großen Zahlen" weiterhelfen. Auf die Notwendigkeit einer sehr kritischen Beurteilung des jeweils vorliegenden morphologischen Beobachtungsmaterials muß mit aller Eindringlichkeit hingewiesen werden.

Aber auch von der strukturtheoretischen Seite her bestehen grundsätzliche Einwände gegen die rein geometrisch begründete Korrespondenz. Solche Bedenken richten sich zunächst und in erster Linie gegen die Belastung, die eben eine rein geometrische Größe darstellt, bei der physikalische Faktoren (wie Bindungscharakter, Elektronendichteverteilung) nicht in Rechnung gestellt sind. Jedoch gibt uns hier das neue Verfahren von HARTMAN und PERDOK die Möglichkeit, die Verschiedenartigkeit von Bindungstypen zu berücksichtigen. Es ist klar, daß sich die Kettenenergie eines P.B.C.-Vektors mit dem Bindungscharakter entscheidend ändern kann. So werden bei isotypen Kristallarten bestimmte Kettenpotentiale durch zunehmende Abstoßungskräfte gleichartig geladener Partikeln bei wachsender heteropolarer Tendenz reduziert.

Innerhalb der Aragonitgruppe etwa finden sich charakteristische Unterschiede, die durch das Hervortreten solcher Gittervektoren mit zunehmendem homöopolaren Bindungsanteil bedingt sind, in denen gleichartig geladene Bausteine relativ nahe beieinander liegen. Interessant in dieser Hinsicht ist vor allem der Vergleich zwischen Aragonit und Cerussit. Die röntgenographische Raumgruppe des Aragonittypus ist Pmcn. Jedoch treten bei den einzelnen Gliedern der Reihe erwähnenswerte morphologische Unterschiede auf: Für Aragonit ist nämlich (011) gegen (021) dominierend [*14*], für Cerussit genau umgekehrt [*15*]. Stärker als bisher sind danach für die Diskussion der morphologischen Korrespondenz die atomphysikalischen Grundlagen der chemischen Bindungen in die Waagschale zu werfen, wie sie insbesondere von PAULING [*16*] entwickelt worden sind.

3. Aber auch dieses Problem kann — wie ich es heute sehe — nur zum geringsten Teil auf der Basis rein strukturtheoretischer Erörterungen gelöst werden. Schon bei dem einfachen Beispiel Pyrit-Hauerit versagt die Diskussion. Wir wissen, daß beim Pyrit der Würfel und das Pentagondodekaeder (021) vorherrschen, während beim Hauerit (111) stark dominiert [*17*]. Diese Beobachtungstatsache scheint mir auch mit der Annahme verschiedener Bindungscharaktere jedenfalls nicht direkt erklärbar zu sein. Ähnliches gilt für den Fall des MgO, bei dem auch unter Voraussetzung wesentlicher homöopolarer Tendenzen das Auftreten

des Oktaeders von der rein strukturtheoretischen Seite her nicht deutbar ist.

In derartigen Fällen ist nun der Hinweis auf die Bedeutung der Milieufaktoren für das Kristallwachstum nahegelegt. Der Einfluß der Milieufaktoren dürfte zunächst grundsätzlich einer erfolgreichen Diskussion des Parallelismus zwischen Morphologie und Struktur im Wege stehen. Ganz abgesehen von der Wirkung des Einbaus gitterfremder Partikeln (Lösungsgenossen z.B.), spielen bei der Trachtänderung schon Temperatur, Druck und insbesondere die Konzentrationsverhältnisse eine große Rolle. Neue Untersuchungen von KERN [*18*] haben dies mit sehr schönen Ergebnissen für die Alkalihalogenide gezeigt. Bei starken Übersättigungen tritt bei diesen an Stelle der *F*-Fläche (100) die *K*-Fläche (111) auf. KERN fand weiterhin, daß diese Trachtänderung bei einem für die Kristallart charakteristischen Übersättigungsgrad einsetzt und daß dieser kritische Übersättigungsgrad um so höher liegt, je niedriger die spezifische Sättigungskonzentration des betreffenden Salzes ist. KERN versucht diese Beobachtung etwa in folgender Weise zu deuten: Wenn die Lösung stark übersättigt ist, befinden sich sowohl die Ionen in der Lösung als auch die Dipole des Lösungsmittels in einer anderen Konfiguration als beim Sättigungspunkt. Das gleiche gilt auch für die Grenzschicht Kristall—Lösung. Eine Verminderung in der Zahl der Lösungsmitteldipole ändert nicht nur die Solvatationsverhältnisse in der Lösung, sondern auch jene an der Kristalloberfläche. Bei starker Übersättigung muß also eine Desolvatation an der Kristalloberfläche eintreten. Dies wird um so leichter geschehen, je schwächer das Feld der betreffenden Netzebene ist. Deshalb wird sich die Wachstumsgeschwindigkeit einer solchen Fläche vergrößern und gegebenenfalls jene einer Fläche mit starkem Feld überholen können. Man ersieht hieraus, welche wesentliche Rolle die Solvatation beim Wachstum, und damit letzten Endes auch für die Trachtentwicklung, übernehmen kann. Es besteht kein Zweifel, daß in ähnlicher Weise auch die Einwirkung von Lösungsgenossen (Adsorption von Fremdmolekeln) sich vollziehen muß. Auch in dieser Hinsicht sind neue Gesichtspunkte durch die experimentellen Untersuchungen von KERN eingeführt worden[1]). Die modernen Ergebnisse der Grenzflächenphysik haben gelehrt, daß bei derartigen Prozessen eine Adsorption von Bedeutung wird, bei der die adsorbierten Partikeln *orientiert* auf die Netzebene aufgelagert werden. Grundsätzlich und allgemein erfolgt eine solche Anlagerung „flächenspezifisch", und wir wollen sie daher als „flächenspezifische Adsorption" („fs.-Adsorption") bezeichnen. Die fs.-Adsorption ist an die Bedingung zweidimensionaler Strukturanalogie geknüpft und dürfte auch als Initialvorgang der Epitaxie eine hervorragende Rolle spielen (vgl. z.B. NEUHAUS [*19*]).

So ist nicht verwunderlich, daß die Adsorptionsvorgänge zu Erscheinungen führen können, die zur Korrespondenz zwischen Struktur und Morphologie in krassem Widerspruch stehen. Wie früher gezeigt wurde, kann die Adsorption asymmetrischer Molekeln an enantiomorphen Flächen sogar eine Symmetrieverminderung erzeugen. Ich habe einen derartigen Fall beim Cuprit eingehend begründet [*20*]. Prinzipiell sind diese Fälle einer morphologischen Symmetrieverminderung (gegenüber der Symmetrie des *zugeordneten* Raumgitters) höchst bemerkenswert. Solche Erscheinungen seien allgemein unter dem Begriff „*Hypomorphie*" zusammengefaßt. Für die Ätzerscheinungen wurde die Möglichkeit der Hypomorphie unter dem Einfluß asymmetrischer Komplexe bereits mehrfach experimentell bestätigt [*21*], [*22*].

Andere Vorgänge wieder sind bei der Kristallisation aus der Dampfphase in Betracht zu ziehen. Beim natürlich entstandenen Salmiak z.B. dominiert die Form (211) gegenüber der strukturtheoretisch wichtigen Fläche (110). Aber beim Wachstum von NH_4Cl aus dem Dampf dürfte die Anlagerung von einfachen Ionen zum mindesten nicht die Hauptrolle übernehmen [*23*].

Heute ist noch schwer zu übersehen, wie im einzelnen die Prozesse an der wachsenden Kristallfläche verlaufen. Nur eines darf als sicher angenommen werden: Solche komplizierten Vorgänge werden die rein geometrische Korrespondenz von Kristallflächen und Netzebenen (bzw. auch den P.B.C.-Vektoren) grundsätzlich verändern können. Ich möchte erneut betonen, daß bei der strukturtheoretischen Diskussion der speziellen Phänotypen die physikalisch-chemischen Oberflächenprozesse des Kristallwachstums noch weit intensiver als bisher berücksichtigt werden müssen.

[1]) Von H. FORESTIER werde ich freundlicherweise auf eine Veröffentlichung aufmerksam gemacht, die sich mit dem Einfluß von Fremdionen und Hydratation auf die Trachtentwicklung von chemisch gefälltem Gips befaßt. Auf die Bedeutung dieser Abhandlung [FORESTIER, H., u. G. KREMER: C. R. **234**, 941 (1952)] für die hier erörterte Fragestellung sei ausdrücklich hingewiesen.

Literatur.

[*1*] FRANK, F. C.: Disc. Faraday Soc. (Crystal Growth) **1949**, No 5, 48. — [*2*] KLEBER, W.: Z. bl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A **65** (1935). — Naturwiss. **23**, 606 (1935). — Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **21**, 169 (1937). — [*3*] BRAVAIS, A.: Études Crist. Paris 1866. — [*4*] NIGGLI, P.: Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1919. — [*5*] DONNAY, J. D. H.: Amer. Mineralogist **22**, 209 (1937). — DONNAY, J. D. H., and D. HARKER: Amer. Mineralogist **22**, 446 (1937). — Naturaliste Canad. **67**, 33 (1940). Weitere Literaturhinweise siehe [*8*] und [*11*]. — [*6*] KLEBER, W.: Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **31**, 62 (1952) und unveröffentlichte Ergebnisse! — [*7*] KLEBER, W.: u. R. SCHRÖDER: Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A **69**, 394 (1935). — [*8*] WELLS, A. F.: Philos. Mag. **37**, 217 (1946). — [*9*] NIGGLI, P.: Z. anorg. Chem. **110**, 55 (1922). — [*10*] NIGGLI, P.: Z. Kristallogr. **63**, 49, 295 (1926). — [*11*] HARTMAN, P.: Relations between structure and morphology of crystals. Diss. Univ. Groningen 1953. — [*12*] KLEBER, W.: Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A **75**, 72 (1939). — [*13*] HARTMAN, P., u. W. C. PERDOK: Proc., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Ser. B **55**, 134 (1952). — [*14*] KLEBER, W.: Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A **75**, 465 (1939). — [*15*] CHUDOBA, K., u. E. ROTTENBACH: Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A **1938**, 261. — [*16*] PAULING, L.: The nature of the chemical bond. Ithaca. New York 1948. — [*17*] KLEBER, W.: Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A **1941**, 177. — [*18*] KERN, R.: Bull. Soc. franç. Minéral. **76**, 325, 391 (1953). — [*19*] NEUHAUS, A.: Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **29/30**, 136 (1952). — [*20*] KLEBER, W.: Naturwiss. **32**, 77 (1944). — [*21*] KLEBER, W.: Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A **1938**, 294. — Z. Kristallogr., Abt. A **102**, 455 (1940). — Angewandte Gitterphysik. Berlin 1948. — [*22*] HIMMEL, H., u. W. KLEBER: Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A **72**, 347 (1937). — [*23*] KLEBER, W.: Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A **1938**, 353.

Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum der Humboldt-Universität, Berlin.

Eingegangen am 11. August 1954.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich.

Eigenspannungen nach Oberflächenhärtung mit induktiver Erwärmung.

An Hohlzylindern (150 mm lang, 16 mm Innen- und 45,2 mm Außendurchmesser) aus drei Vergütungsstählen (s. Tabelle 1) wurden nach Vergüten und anschließender induktiver Oberflächenhärtung die Eigenspannungen nach dem Bohrungsquerschnittes um 1 cm² ermittelt wurden. Nach der Hypothese der gleichen elastischen Gestaltänderungsarbeit von HUBER-v. MISES-HENCKY wurden die Vergleichsspannungen für den einachsigen Spannungszustand im nichtgehärteten Querschnittsteil aus den drei Eigenspannungskomponenten errechnet, und zwar ebenfalls für die oben angeführten Abstufungen des Bohrungsquerschnittes. Die Vergleichsspannung überschreitet im Verlauf des Ausbohrversuchs die Fließgrenze, so daß falsche Eigenspannungswerte ermittelt werden. Denn das SACHSsche Verfahren setzt rein elastisches Verhalten der Probe voraus. Es ergibt sich ein Bereich (in Fig. 1 und 2 mit F gekennzeichnet), in dem die ermittelten Spannungen unsicher sind (in Tabelle 2 eingeklammert). Sie lassen sich nur ungefähr abschätzen, da zu ihrer Feststellung die nach dem SACHSschen Verfahren ermittelten Spannungskomponenten dienen.

Tabelle 1.
Chemische Zusammensetzung und Festigkeit der Versuchswerkstoffe.

	Stahl 1	Stahl 2	Stahl 3
C	0,42—0,50	0,33—0,41	0,47—0,55 %
Si	0,3 —0,5	1,1 —1,4	<0,4
Mn	0,45—0,65	1,1 —1,4	0,7 —1,0
P+S	<0,07	<0,06	<0,06
V	—	—	0,10—0,18
Cr	—	—	0,9 —1,2
σ_F	55	74	100 kg/mm²
σ_B	85	92	125

Tabelle 2. *Eigenspannungen bei verschiedenen Einhärtetiefen* (positiv Zugspannung, negativ Druckspannung.)

Stahl	Einhärtetiefe	Größte Eigenspannung in kg/mm² Zug/Druck: längs	Größte Eigenspannung in kg/mm² Zug/Druck: tangential	Eigenspannung in kg/mm² längs/tangential: Innenwand	Eigenspannung in kg/mm² längs/tangential: Außenwand
1	2	(24)/−62	(42)/−61	+1/−6	−35/−56
	3,5	(26)/−50	(41)/−64	+15/+4	−42/−63
	6	(73)/−49	(56)/−70	+44/+26	−26/−69
	8,5	(65)/−29	(67)/−55	(+65)/(+66)	+3/−55
2	2	35/−55	56/−66	−3/−15	−55/−66
	3,5	25/−80	47/−74	+25/+10	−30/−66
	7	(61)/−53	(47)/−71	+43/+38	−35/−70
	11	58/−27	56/−71	+45/+56	−20/−71
3	2	29/−61	68/−67	+7/−3	−46/−67
	5	53/−42	39/−58	+53/+39	−24/−58

Die eingeklammerten Werte sind unsicher (zu hoch).

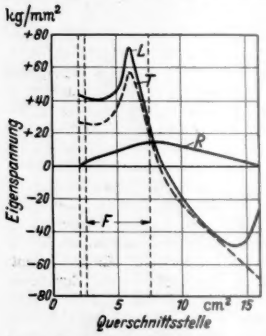


Fig. 1. Verlauf der Eigenspannungen im Querschnitt von Stahl 1 nach induktiver Oberflächenhärtung. Einhärtungstiefe 6 mm. L = Längs, T = Tangential, R = Radial.

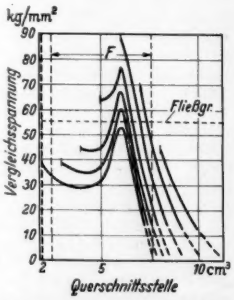


Fig. 2. Vergleichsspannungen nach induktiver Oberflächenhärtung (Einhärtungstiefe 6 mm) während des Ausbohrversuchs (Stahl 1). *Fließgr.* = Fließgrenze des vergüteten Probenwerkstoffs.

Ausbohrverfahren von SACHS[1]) untersucht. Es kamen elektrische Dehnungsmeßstreifen[2]) und bekannte Rechenverfahren[3]) zur Anwendung. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 für die Längs- und Tangentialspannung zusammengestellt. Ein Beispiel für den Verlauf der Eigenspannungen zeigt Fig. 1.

Auch die Änderung des Eigenspannungszustandes während des Ausbohrversuches wurde untersucht, indem die Eigenspannungen im Restzylinder jeweils nach Vergrößerung des

Es wird vorgeschlagen, sobald nach Ausbohrversuchen derartige Ergebnisse bekannt sind, die Versuche nach dem Abdrehverfahren[1]) oder, wenn es sich um Vollzylinder handelt, nach dem kombinierten Ausbohr-Abdrehverfahren[4]) zu wiederholen. Dadurch lassen sich die Spannungen im nichtgehärteten Querschnittsteil rechtzeitig abbauen, so daß die Fließgrenze in der Probe nicht überschritten wird.

Institut für Werkstoffkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen.

F. BOLLENRATH und W. DOMKE.

Eingegangen am 7. Februar 1955.

[1]) SACHS, G.: Z. Metallkunde 19, 352 (1927).
[2]) BÜHLER, H., u. W. SCHREIBER: Z. Ver. dtsch. Ing. 94, 261 (1952).
[3]) BÜHLER, H., u. W. SCHREIBER: Ann. Univ. Sarav., Naturwiss. 1, 372 (1952).
[4]) BÜHLER, H., u. W. SCHREIBER: Metall 17/18, 687 (1954).

Über die Ursachen der Permeabilitätsänderungen durch Magnetfeldabkühlungen bei Eisen- Silizium- Einkristallen.

Der bekannte Einfluß der Magnetfeldabkühlung von Eisen-Silizium-Legierungen[1]) wurde an Bilderrahmen-Einkristallen einer 3,5%igen Eisen-Silizium-Legierung durch Beobachtung der Elementarbereichstrukturen mit der BITTER-WILLIAMSchen Streifenmethode und durch die Messung der

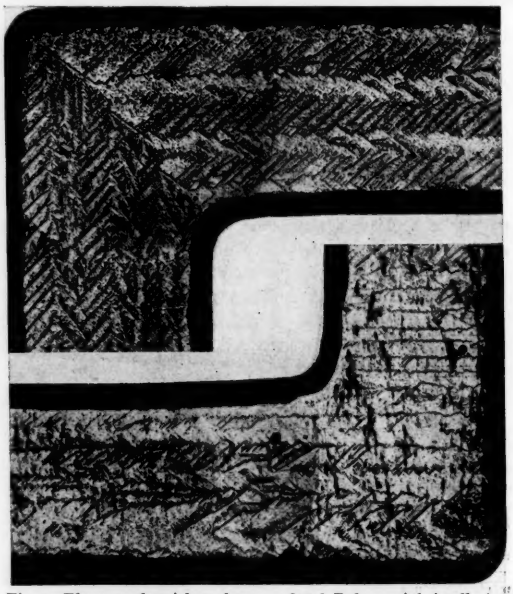


Fig. 1. Elementarbereichstruktur am [100]-Rahmeneinkristall einer 3,5%igen Eisen-Silizium-Legierung. Oben ohne Magnetfeldabkühlung, unten mit Magnetfeldabkühlung.

jungfräulichen Magnetisierungskurven untersucht. Dabei zeigte sich bei einem [100]-Rahmeneinkristall (Rahmenseiten = Würfelkanten) durch Abkühlung im zirkularen Magnetfeld weder eine Änderung der Magnetisierungskurve noch der Elementarbereichstruktur. Die Magnetisierung der Elementarbereiche erfolgt infolge der starken Kristallanisotropie in Würfelkantenrichtungen und weiter infolge der geringsten Formanisotropie in Richtung der Länge der Rahmenseiten (vgl. Fig. 1a). Ist das Magnetfeld bei der Abkühlung, wie in Fig. 1b angedeutet, senkrecht zu der Länge zweier Rahmenseiten gerichtet, so orientieren sich gegen den Einfluß der Formanisotropie die Elementarbereiche in Würfelkanten in dieser Richtung, wie Fig. 1b zeigt, wobei die Magnetisierungskurve bei zirkularer Magnetisierung sehr viel flacher wird. Bei der Magnetfeldabkühlung in Dickenrichtung des Rahmeneinkristalls ändern sich wegen der zu starken Formanisotropie weder die Elementarbereichstrukturen noch die Magnetisierungskurven. Da die Kristallanisotropie die Spannungsanisotropie überwiegt, verläuft auch eine Magnetfeldabkühlung bei einer Feldrichtung unter 45° zu den Rahmenseiten ohne Einfluß.

Bei einem [110]-Rahmeneinkristall, der aus zwei in Würfelkanten [100] und zwei in Flächendiagonalen [110] orientierten Seiten besteht, konnte eine starke Erhöhung der Steilheit der Magnetisierungskurven nach Abkühlung im zirkularen Magnetfeld gefunden werden, ohne daß sich die nach der Kristallanisotropie verlaufenden Elementarbereichstrukturen sichtbar änderten. Durch Untersuchung der Elementarbereichstrukturen bei verschiedenen magnetisierenden Feldern konnte gezeigt werden, daß die 180°-Wandverschiebungen in den [100]-Seiten nach der Magnetfeldabkühlung bei einem viel kleineren Feld ablaufen als ohne eine solche Abkühlung. Der Grund wird in einer Erleichterung der Magnetisierung durch Drehprozesse in den [110]-Rahmenseiten durch die Magnetfeldabkühlung gesehen. Dadurch wird die Gegenwirkung freier Pole an den Enden der leichter magnetisierbaren [100]-Rahmenseiten herabgesetzt. Auch bei [110]- und [111]-Rahmeneinkristallen, wo ein Teil der Magnetisierung durch Drehprozesse erfolgt, konnte eine Steigerung der Permeabilität durch Abkühlen im zirkularen Magnetfeld gefunden werden.

Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse erscheint demnächst in den Technischen Mitteilungen Krupp.

Friedrich Krupp Widia-Fabrik, Essen.

HERMANN FAHLENBRACH.

Eingegangen am 14. Februar 1955.

[1]) Vgl. z.B. GRESCHOW, O., u. P. GLUSCHKOWA: Stal **8**, 40 (1938). — GOERTZ, M.: J. Appl. Physics **22**, 964 (1951).

Zur Ausschaltung der ferromagnetischen Suszeptibilität bei magnetochemischen Untersuchungen nach der Zylindermethode.

Ferromagnetische Beimengungen oder Verunreinigungen können bei Suszeptibilitätsmessungen an para- oder diamagnetischen Stoffen schon in einer Konzentration von $< 10^{-8}$ die Meßergebnisse völlig verfälschen. Zur Ausschaltung ihres Einflusses wird in der Magnetochemie die Feldstärkeabhängigkeit der ferromagnetischen Suszeptibilität $\varkappa_{fe}$ jenseits der Sättigungsfeldstärke H_s ausgenutzt. Wegen $\varkappa_{fe} = J_\infty/H$ (J_∞ = spontane Magnetisierung, H = magnetische Feldstärke) erhält man in einem Diagramm mit der gemessenen Brutto-Suszeptibilität $\varkappa$ als Ordinate und $1/H$ als Abszisse Geraden, deren Extrapolation auf $1/H = 0$ die Suszeptibilität $\varkappa_0$ der para- oder diamagnetischen Grundsubstanz liefert. Das Verfahren ist aber nur brauchbar für $H > H_s$, weil unterhalb H_s auch ferromagnetische Stoffe eine (nahezu) feldstärkeunabhängige Suszeptibilität aufweisen. Für die in der Magnetochemie meist verwendete Zylindermethode sind die im analogen $\varkappa - 1/H_{max}$-Diagramm erhaltenen Kurven zur Extrapolation auf $1/H_{max} = 0$ aber nicht geeignet. Man erhält hier, wie wir früher gezeigt haben[1]), grundsätzlich keine Geraden, sondern Parabeln 2. Ordnung.

$$\varkappa = \varkappa_0 + \frac{2 J_\infty q_{fe}}{q H_{max}} - \frac{H_s \cdot J_\infty q_{fe}}{q H_{max}^2}. \qquad (1)$$

q_{fe}/q Querschnittsverhältnis von ferromagnetischer zu Gesamtsubstanz.

In dieser Gleichung ist, wenn der Betrag von H_s im wesentlichen von einer starken, durch den Entmagnetisierungsfaktor N gekennzeichneten Entmagnetisierung herrührt, $H_s = N \cdot J_\infty$ zu setzen.

Zur Gewinnung extrapolierbarer Geraden im $\varkappa - 1/H_{max}$-Diagramm kann man entweder $N \cdot J_\infty$ berechnen oder aber H_s in Gl. 1 normieren, während der Ausdruck $J_\infty q_{fe}/q$ des dritten Terms von (1) aus der Anfangssteigung der Kurven im $\varkappa - 1/H_{max}$-Diagramm (2. Term von Gl. 1) mit guter Näherung berechnet wird. Die so berechneten Beträge für den 2. Term setzt man in zwei Punkten der Kurve $\varkappa = f(1/H_{max})$ auf, wodurch man zwei Punkte einer echten Geraden erhält, die auf $1/H_{max} = 0$ extrapolierbar ist, oder man benutzt von vornherein ein $\varkappa - (2H_{max} - H_s)/H_{max}^2$-Diagramm, in dem das Bild der Funktion (1) zu einer Geraden wird. Nur in ganz seltenen Fällen, z.B. bei der Ausscheidung kugelförmiger ferromagnetischer Cumuli aus übersättigten Kupfer-Eisen-Mischkristallen[2]), ist der Entmagnetisierungsfaktor N bekannt und definiert. Man erhält in diesem Falle mit $N J_\infty = (4\pi/3) \cdot 1730$ Oe $\varkappa_0$-Werte, die mit denen nach der Felddifferenzmethode[3]) gewonnenen identisch sind.

In den meisten Fällen kennt man die Art und Form der ferromagnetischen Beimengungen aber nicht. Bemerkenswert ist nun, daß man dann mit einem normierten H_s-Wert von 3000 Oe auskommt. Selbst wenn ferromagnetische Teilchen großer Magnetisierung vorliegen, pflegt sich nach unseren Untersuchungen bei Pulvern durch die Orientierung der Teilchen im Felde (zum Teil Kettenbildung) ein solcher mittlerer Entmagnetisierungsfaktor einzustellen, daß statt mit $H_s \approx 7000$ Oe (für Fe) mit $H_s = 3000$ Oe gerechnet werden kann, ohne daß die Fehler zu groß werden. Bei der durchweg um Zehnerpotenzen niedrigeren als der für die Prüfung dieser Normierung benutzten Konzentration an ferromagnetischen Verunreinigungen (meistens Laborstaub) liefert das neue Verfahren mindestens die gleiche Genauigkeit wie die Felddifferenzmethode. Man erreicht aber größere Kräfte und gewinnt durch die Möglichkeit, auch bei kleineren Feldstärken messen zu können, Raum im Interferricum und überwindet leichter die großen experimentellen Schwierigkeiten, die die Unterbringung der für Momentbestimmungen notwendigen Öfen und Kühleinrichtungen bereitet[4]). Der Maximalwert der H_{max}-Werte sollte allerdings 7000 Oe nicht unterschreiten, da sich sonst ferromagnetische Teilchen quasiparamagnetisch verbergen könnten und eine Feldstärkeabhängigkeit überhaupt nicht in Erscheinung zu treten braucht.

Eine ausführliche Darstellung folgt an anderer Stelle.

Tübingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

ADOLF KNAPPWOST.

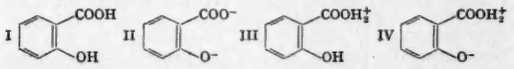
Eingegangen am 11. März 1955.

[1]) KNAPPWOST, A.: Z. physik. Chem., Abt. A **188**, 246 (1941); **191**, 261 (1942).
[2]) KNAPPWOST, A., u. G. E. BOCKSTIEGEL: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 700 (1953).
[3]) KNAPPWOST, A.: Z. Metallkunde **45**, 137 (1954).
[4]) WITTE, H., in: Zur Struktur und Materie der Festkörper, S. 285. Berlin 1952.

Über die Fluoreszenz der Salizylsäure und verwandter Verbindungen.

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt[1]), daß Salizylsäure (I) in Äthanol bei Bestrahlung mit genügend kurzwelligem Licht[2]) *blau* fluoresziert, während die Fluoreszenz der o-Methoxybenzoesäure im UV liegt. Eine genauere Untersuchung der Absorptions- und Fluoreszenzverhältnisse dieser Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln hat nun gezeigt (vgl. Tabelle 1), daß die STOKESsche Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ bei Salizylsäure und o-Oxybenzoesäure-methylester in der Tat außergewöhnlich groß ist (> 10000 cm^{-1}), während sie bei den entsprechenden o-Methoxyverbindungen einen normalen Wert besitzt.

In Tabelle 1 sind die Werte für Methanol als Lösungsmittel angegeben. Der Unterschied zwischen Oxy- und Methoxyverbindung besteht auch in den anderen bei der Untersuchung verwendeten Lösungsmitteln (Dioxan, Tetrahydrofuran, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Heptan). Wie Tabelle 1 zeigt, liegt bei den beiden prototropen Formen II und III der Salizylsäure normale STOKESsche Verschiebung vor. Die Fluoreszenzfarbe beider Formen ist *violett*, da der langwellige Abfall ihrer Fluoreszenzspektren im Sichtbaren liegt.



13b

Tabelle 1.

	Lage des langwelligen Absorptionsmaximums in cm^{-1}	Lage des Fluoreszenzmaximums *) in cm^{-1}	$\Delta\tilde{\nu}$
Salizylsäure (I) in Methanol . . .	33000	22100	10900
o-Oxybenzoesäure-methylester in Methanol	32800	22300	10500
o-Methoxybenzoesäure in Methanol	34200	28300	5900
o-Methoxybenzoesäure-methylester in Methanol	34100	29300	4800
Salizylsäure in 6 molarer KOH (II)	31100	25500	5600
Salizylsäure in konz. H_2SO_4 (III)	30400	24700	5700

*) Die Fluoreszenzspektren wurden mit Hilfe eines automatischen Spektralphotometers[3]) aufgenommen.

Die auffallend starke STOKESsche Verschiebung bei den Oxyverbindungen läßt sich durch die Annahme eines Protonenübergangs (I → IV) im angeregten Zustand deuten, so daß zwar die Form I absorbiert, die Fluoreszenz aber von der Form IV emittiert wird. Wie bekannt[4]), ist die Azidität einer aromatischen OH-Gruppe im angeregten Zustand wesentlich *größer* als im Grundzustand (um 5 bis 8 p_H-Einheiten). Die Azidität der aromatischen $COOH_2^+$-Gruppe (und auch der $COCH_3 \cdot OH^+$-Gruppe) ist dagegen im angeregten Zustand beträchtlich *kleiner* als im Grundzustand[5]) (um 6 bis 8 p_H-Einheiten). Diese Wirkung der Lichtanregung wird in beiden Fällen durch die gleichzeitige Anwesenheit beider Gruppen in ortho-Stellung noch verstärkt, so daß im angeregten Zustand die zwitterionische Form IV gegenüber Form I energetisch begünstigt ist.

Bei den beiden in stark alkalischem bzw. stark saurem Milieu vorliegenden prototropen Formen II bzw. III kann im angeregten Zustand kein Protonenübergang stattfinden. Sie zeigen daher eine normale STOKESsche Verschiebung.

Stuttgart, Laboratorium für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Eingegangen am 4. März 1955. ALBERT WELLER.

[1]) LEY, H., u. K. v. ENGELHARD: Z. physik. Chem. **74**, 1 (1910).
[2]) Die Hg-Liniengruppe um 365 mμ wird nicht mehr absorbiert.
[3]) Siehe FÖRSTER, TH., u. K. KASPER: Z. physik. Chem., N. F. **1**, 275 (1954).
[4]) FÖRSTER, TH.: Z. Elektrochem. **54**, 42, 531 (1950). — WELLER, A.: Z. Elektrochem. **56**, 662 (1952). — Z. physik. Chem., N. F. **3**, 238 (1955).
[5]) WELLER, A., u. W. URBAN: Unveröffentlicht. Vortrag auf der Chemiedozententagung in Erlangen 1954.

Beitrag zur Struktur des Montmorillonit.

Im Rahmen einer Untersuchung an Montmorilloniten verschiedener Vorkommen (Meinburg, Osage, Wyoming) wurde versucht, röntgenographisch die Veränderung des Minerals beim Erhitzen eingehender zu verfolgen. Es seien hier zunächst die nach dem Zusammenbruch des Gitters neu auftretenden Phasen zusammengestellt:

900°: Amorphe Kieselsäure, Quarz, wenig Spinell. — 1000°: Cristobalit, Zunahme von Quarz, Spinell und Anorthit. Abnahme der amorphen Kieselsäure. — 1100°: Zunahme des Cristobalit-, Anorthit- und Spinell-Anteils; Schwächung der Quarzinterferenzen. Auftreten von Cordierit und Mullit. — 1200°: Zunahme von Mullit, Anorthit und Cordierit; Abnahme von Cristobalit und Spinell.

Diese Beobachtungen stimmen im wesentlichen mit denen von BRADLEY und GRIM[1]) überein. Die relativ diffusen Spinellinterferenzen, die bei 900° auftreten, deuten darauf hin, daß es sich hierbei um keine definierte Spinellphase handelt, sondern wohl mehr um eine regelmäßige Sauerstoffpackung, auf deren oktaedrische und tetraedrische Lücken die Kationen verteilt sind. Vielleicht erfordert jedoch auch die Einstellung thermodynamischen Gleichgewichtes längere Temperzeiten, so daß ein Zwischenzustand festgehalten wurde. Die oben zitierten Autoren fanden, daß der bei ihren Experimenten aus dem Montmorillonit entstehende Quarz in der Hochtemperatur-Modifikation vorliegt, eine Feststellung, die von uns bestätigt werden konnte. Sie und eine Reihe weiter bekannter Eigenschaften können mit Hilfe der bisherigen Vorstellung von der Montmorillonitstruktur[2]) nicht erklärt werden. So beobachtete M. FOSTER[3]) eine deutliche Abhängigkeit des Quellungsvermögens von der oktraedrischen Substitution; eine Zunahme der Substitution in den oktraedrischen Lücken hat danach eine Abnahme des Quellungsvermögens zur Folge. CAILLÈRE und HENIN[4]) konnten beim Versuch, Montmorillonit in einen 10 Å-Glimmer umzuwandeln (durch Behandeln mit KCl und KOH), eine Verschiebung der Spitze des endothermen Effekts von 730 auf 490° nachweisen, eine Erscheinung, die auf die Entfernung der OH-Gruppen in der Oktaederschicht zurückgeführt wird. — Diese Beobachtungen führten uns neben der Beurteilung zahlreicher Montmorillonit-Zählrohrdiagramme, die beim Erhitzen des Materials starke Änderungen in der Lage und Intensität bestimmter Reflexe zeigen, dazu, die bisherige Vorstellung vom strukturellen Aufbau des Minerals zu modifizieren und eine Arbeitshypothese aufzustellen, die bei der Interpretation der erwähnten Phänomene sehr gute Dienste leistet. Sie unterscheidet sich von der bekannten Struktur dadurch, daß die Schichten eines Schichtpaketes nicht symmetrisch übereinandergepackt sind (Tetraederschicht—Oktaederschicht—Tetraederschicht), sondern daß zwei Tetraederschichten in der Anordnung des α-Quarzes verknüpft sind und darüber die Oktaederschicht liegt. Die Wassermolekeln treten in dieses Gitter zwischen die Al(OH)-Schicht dieses und die SiO-Schicht des nächsten Schichtpaketes ein. Beim Erhitzen wird dann die Konfiguration durch die Entfernung der H_2O-Molekeln pyrophyllähnlich, ohne daß eine Umlagerung der Schichten eintreten muß. Dies konnte besonders bei der Entwässerung des Montmorillonits von Osage nachgewiesen werden. Die Strukturformel, die dieser Anordnung zukommt, wäre $Al_2Si_4O_9(OH)_4$; sie enthält 2 H_2O gegenüber einem H_2O bei der Struktur von HOFMANN und 3 H_2O bei der von EDELMAN und FAVEJEE.

Die kristallographischen und kristallchemischen Daten befinden sich in Übereinstimmung mit unserem Vorschlag. Die endgültige Indizierung der Aufnahmen und die Bestimmung der Raumgruppe, die wahrscheinlich triklin sein dürfte, soll in Kürze diskutiert werden. Ein ausführlicher Bericht wird an anderer Stelle gegeben.

Institut für Gesteinshüttenkunde der Technischen Hochschule, Aachen.

G. FRANZEN, H. MÜLLER-HESSE und H. E. SCHWIETE.

Eingegangen am 28. Februar 1955.

[1]) BRADLEY, W. F., u. R. E. GRIM: Amer. Mineralogist **36**, 182 (1951).
[2]) HOFMANN, U., K. ENDELL u. K. WILMS: Z. Kristallogr. A **86**, 340 (1933). — MAEGDEFRAU, E., u. U. HOFMANN: Z. Kristallogr. A **98**, 299 (1937). — EDELMAN, C. H., u. S. CH. L. FAVEJEE: Z. Kristallogr. A **102**, 417 (1940).
[3]) FOSTER, M.: Amer. Mineralogist **38**, 994 (1953).
[4]) CAILLÈRE, S., u. S. HENIN: Min. Mag. **28**, 606 (1947—1949).

Über orientierte Aufwachsungen von Paraffinen auf aromatischen Kohlenwasserstoffen und Alkalihalogeniden.

Unter den organischen Verbindungen zeigen die Paraffine besonders geringe zwischenmolekulare Kräfte. Dementsprechend ist es bisher auch nur gelungen, Molekelverbindungen der Paraffine mit dem ein besonders stark ausgeprägtes Additionsvermögen besitzenden Triphenylmethyl zu erhalten[1]). Über orientierte Verwachsungen der Paraffine mit Chinonen, insbesondere mit Chloranil und Anthrachinon, wurde bereits früher berichtet[2]). Es erschien noch von Interesse, zu prüfen, ob auch die zwischenmolekularen Kräfte von Verbindungen, die anders als die Chinone keine lokalen Dipolmomente enthalten, hinreichen, um orientierte Verwachsungen mit Paraffinen zu bewirken. Versuche mit nach M. BRANDSTÄTTER[3]) hergestellten „Abreißfilmen" der aromatischen Kohlenwasserstoffe Anthracen und Phenanthren als Träger zeigten, daß derartige Orientierungen leicht zu erhalten sind. Die Verwachsungen treten beim Aufbringen einer Schmelze des Paraffins auf die einige Grade unterhalb der Schmelztemperatur des jeweils angewandten Paraffins erwärmten Filme in bemerkenswerter Güte ein. Auf diese Weise wurden Orientierungen von n-Oktadecan, n-Tetraeikosan und n-Oktaeikosan auf Anthracen und Phenanthren erhalten.

Orientierungsversuche mit den Dispersionskräfte als Gitterkräfte aufweisenden Paraffinen auf typischen Ionengittern von Alkalihalogeniden zeigten nochmals eindringlich, daß für das Zustandekommen orientierter Verwachsungen „eine gewisse Übereinstimmung der Gitterbindekräfte" der

beiden Kristalle nicht erforderlich ist[2],[4]). Die letzteren Orientierungen wurden durch Aufbringen der Schmelzen von n-Oktadecan, n-Tetraeikosan und n-Oktaeikosan auf Spaltflächen (100) von NaCl, KCl und LiF erhalten. Dabei genügte es, die Trägerkristalle auf wenige Grade unterhalb des Schmelzpunktes des Paraffins zu erhitzen. So trat z. B. bei den Versuchen mit Oktadecan (FP 27°) bereits bei 24,5° die Orientierung ein. Zu diesen Temperaturbedingungen sei auf die entsprechenden Ergebnisse zu dem Problem der Trägertemperatur von J. C. MONET[5]) und J. WILLEMS[6]) verwiesen. Das Paraffin orientiert sich auf (001) der Alkalihalogenide in nadelförmigen Kristallen mit der Nadelachse // [110] und [1$\bar{1}$0].

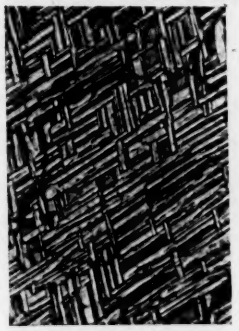


Fig. 1. 1 n-Oktradecan auf Anthracen.

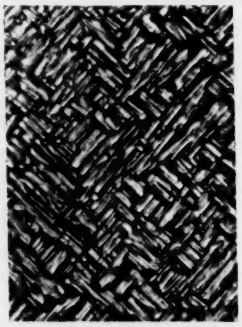


Fig. 2. n-Oktodecan auf (001) NaCl.

Die hier beschriebenen Aufwachsungen der Paraffine dürften auch dazu beitragen, unsere Vorstellungen über die Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastmolekel in den Einschlußverbindungen der Paraffine und insbesondere über die Entstehung der Grundgitter dieser Einschlußverbindungen in Berührung mit den Paraffinen zu vertiefen[7]).

Krefeld, Tiergartenstraße 21. J. WILLEMS.

Eingegangen am 14. Februar 1955.

[1]) PFEIFFER, P.: Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 378. Stuttgart 1927.
[2]) WILLEMS, J.: Z. angew. Chem. **62**, 335 (1950). — WILLEMS, J.: Z. Elektrochem. **56**, 345 (1952).
[3]) BRANDSTÄTTER, M.: Mikrochem. **33**, 184 (1947).
[4]) HILLER, J.: Grundriß der Kristallchemie, S. 204. Berlin 1952. ROYER, L.: Bull. Soc. franç. Minéral. Crist. **77**, 1007 (1954). — SEIFERT, H., In: Gomer and Smith Structure on properties of solid surfaces, S. 354. Chicago 1953.
[5]) MONET, J. C.: C. R. Acad. Sci. Paris **237**, 342 (1953).
[6]) WILLEMS, J.: Naturwiss. **38**, 211 (1951); **41**, 302 (1954).
[7]) SCHLENK, W., J. R.: Forschr. chem. Forsch. **2**, 92 (1951). — CRAMER, F.: Einschlußverbindungen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954.

Direct Spectrophotometric Determination of Zirconium with Spadns.

Thorium-complexing agent[1]) 2-(p-sulphophenylazo)-1,8-dihydroxy naphthalene 3,6-disulphonic acid [SPADNS from its analogy with APANS[2]),[3])], recently prepared by the author has been successfully utilised for the spectrophotometric determination of microgram amounts of zirconium. The method is based on the fact that zirconium forms a pink soluble complex with the reagent which is highly stable in acids.

The procedure developed for the micro determination of zirconium in the range from 0·07 to 50 γ in 25 ml. of final volume involved the adjustment of p_H, addition of the organic reagent, dilution to volume and measurement of optical density in a Unicam SP 600 spectrophotometer versus a reference solution of the reagent. Spectral transmittancy curve for the reagent blank and 40 γ Zr has been prepared and the optimum wavelength has been chosen as 580 mμ because at this wavelength the optical density given by the blank is negligible and that by Zr still large. The effect of acid concentration on the absorbancy given by Zr-complex has been studied. The optimum acidity is taken as 0·5 N. The reagent absorbancy is independent of p_H. Hcl is considered to be the best acid medium because of the greater stability of Zr-complex. It has been observed that 3·0 ml of a solution of 0·1% reagent is sufficient to complex at least 40 γ Zr. in 25 ml. of final volume. Solution of zirconium complex shows negligible intensity variation over periods of time upto 24 hours. Standard calibration curve has been prepared and it conforms to BEER's Law. The spectrophotometric sensitivity of the zirconium-SPADNS colour system is 0·050 γ Zr per Cm^2. The interference from various cations and anions are being studied. Empirical formulas of coloured complexes of thorium and zirconium are being determined by the "Slope ratio method"[4]). Further investigation as to the possibility of the codetermination of Th and Zr present in a solution, will follow soon. The details of the work will be published elsewhere.

The author is indebted to Prof. P. RAY for his kind advice and providing all laboratory facilities. His thanks are also due to Mr. N. N. GHOSH of Science College Calcutta for his valuable suggestions.

Inorganic Chemistry Laboratory, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Calcutta-32. Present Address: Darjeeling Government College, Darjeeling (India).

GURUPADA BANERJEE.

Eingegangen am 23. Februar 1955.

[1]) BANERJEE, G.: Direct spectrophotometric determination of thorium with 2-(p-sulphophenylazo)-1,8-dihydroxy naphthalene 3,6 disulphonic acid: Science and Culture: March or April, 1955 issue (in Press).
[2]) KUZNETSOV, V. I.: Chem. Abstr. **37**, 845 (1943); **39**, 4561 (1945).
[3]) THOMSON, P. F., M. A. PERRY and W. M. BYERLY: Analyt. Chem. **21**, 1239 (1949).
[4]) HARVEY jr., A. F., and DELMER L. MANNING: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4488 (1950).

Studies on Assam Coal as Ion Exchanger. II.

In a previous investigation[1]) the effects of concentrated and fuming sulphuric acids were studied on the cation exchange property of the resulting coal resin obtained from a sample of Assam coal (India). It was found that fuming sulphuric acid was more effective than concentrated H_2SO_4 in this respect and the optimum temperature for sulphonation was 100° C. In the present study an attempt has been made to investigate into the effects of different catalysts on the sulphonation of coal in presence of concentrated and fuming H_2SO_4 respectively. Recent literature indicates that the effects of different catalysts have not been systematically studied by any investigator although SHAH *et al*[2]) have noted the effects of certain catalysts at certain particular concentration in the respective cases.

The coal sample used here is the same as that used in our previous investigation[1]) i.e. from Ledo Colliery, Assam, India, and which contained 43·4% V.M., 2·2% Ash, 2·3% Moisture and 4·73% Sulphur. Before actual experiment the coal sample was ground pass through 100 mesh B. S. sieve and then dried in the electric oven at 105° C for half an hour. Ten grams of this dried sample were taken for each experiment. The different catalysts were ground to the same mesh as that of the coal and then thoroughly mixed with the coal sample in different proportions. These coal-catalyst mixtures were used as test samples.

In the actual experiment, the apparatus used was the same as that used in our previous investigation[1]). In the present case all the tests were performed at 100° C and consequently, the flask was placed in a bath whose temperature was maintained at 100° C. The methods for the determination of exchange capacities of the resin were also the same as before[1]). The catalysts used were MnO_2, HgO, $HgSO_4$, $K_2Cr_2O_7$ and HNO_3. The effects of both concentrated and fuming H_2SO_4 were investigated in presence of 1% and 2% of the catalysts respectively, and capacities are calculated per gram of dried coal resin.

The results show that oxidising catalysts have, on the whole, better effects on the sulphonation than when the acids were used alone. It also shows that fuming H_2SO_4 has a more pronounced effect than conc. H_2SO_4. It has been found that with MnO_2 the exchange capacity increases with increase in the proportion of acid, and is maximum when the ratio of gram of coal to c.c. of acid is 1:8. Under such conditions and using 1% of the catalyst and fuming H_2SO_4, 3·56 c.c. of N/10 NaOH is required for titrating 10 c.c. of the filtrate after shaking the resin with (N)$CaCl_2$ solution. With HgO, $K_2Cr_2O_7$ and HNO_3 the capacity is maximum when the ratio of gm. of coal to c.c. of acid is 1:4 and with increase of this ratio it gradually falls down. With $HgSO_4$ this condition holds good when fuming H_2SO_4 is used, but with conc. H_2SO_4, the maximum capacity is attained at when the ratio is 1:6. With

HgO, $HgSO_4$, $K_2Cr_2O_7$ and HNO_3 the maximum capacities as measured by millilitres of N/10 NaOH required for titrating 10 c.c. of filtrate after shaking the resin with $CaCl_2$ are as follows: HgO (2%) 3·29; $HgSO_4$ (2%) 3·74; $K_2Cr_2O_7$ (1%) 4·40; HNO_3 (1%) 4·16.

It is also found that the coal assumes a slurry nature with increase in the percentage of acid. There is also considerable swelling of the coal. It has also been found that the acidity developed after $CaCl_2$ treatment is completely neutralised by adsorption with activated carbon. The individual estimation of (SO_3H) groups and (COOH) groups and the exchange capacities in presence of prepared hard water are being carried out and the full details will be published elsewhere.

The author's grateful thanks are due to Prof. B. C. Guha and Dr. M. N. Goswami of the Department of Applied Chemistry, Calcutta University, for their kind interest in the work.

Department of Applied Chemistry, Science College, Calcutta.

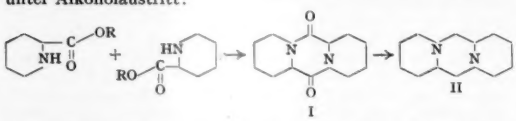
M. M. Roy.

Eingegangen am 28. Februar 1955.

[1]) Roy, M. M., and R. C. Basu Roy: Naturwiss. 42, 15 (1955).
[2]) Shah, H. A., S. L. Bafna and M. U. Pai: J. Sci. Ind. Res. (India) B 11, 134 (1952).

Die Synthese des 9,10-Dioxo-12,14-diazaperhydroanthracens und des 12,14-Diazaperhydroanthracens.

Wird Pipecolinsäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung 16 Std unter Feuchtigkeitsausschluß im Stickstoffstrom auf dem Wasserbad erhitzt und dann im Eisschrank auf etwa −6° abgekühlt, so scheiden sich farblose Kristalle ab. Gesamtausbeute 57%. Mit Äther gewaschen und aus absolutem Äthanol umkristallisiert, besitzen sie den Schmp. 219 bis 220°, der nach der Sublimation im Hochvakuum auf 222,5 bis 223° ansteigt. Die Kristalle sind in Wasser und siedendem Äthanol leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Äther. Salze lassen sich nicht darstellen, auch nicht mit alkoholischer Pikrinsäurelösung. Auf Grund der Mol.-Gew.-Bestimmung (Gef. 224, ber. 222,8) und der Verbrennungswerte Gef.: C 64,94, H 8,14, N 12,64, O 14,24; Ber.: C 64,84, H 8,16, N 12,60, O 14,40 teilen wir dem Kondensat die Struktur eines 9,10-Dioxo-5,12-diazaperhydroanthracens (I) zu, entstanden aus 2 Mol Pipecolinsäureäthylester unter Alkoholaustritt:



I II

Die Adsorptionsbande im IR-Spektrum bei 6,08 spricht für die Laktamgruppierung in (I).

Beim mehrstündigen Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure liefert 1 Mol (I) 2 Mol Pipecolinsäure-Hydrochlorid (Schmp. 263 bis 264°). — Bei der Reduktion von (I) mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther erhielten wir farblose Kristalle in 92%iger Ausbeute.

Sie schmelzen, aus Aceton umkristallisiert, bei 90 bis 92°, nach der Sublimation im Hochvakuum bei 95,6 bis 96°. Die Kristalle sind in Wasser, Äthylalkohol und Äther sehr leicht löslich.

Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung bildet sich ein schwer lösliches Pikrat (Zers.-Punkt über 250°). Beim Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung des Hydrierungsproduktes scheidet sich ein aus Alkohol in Tafeln kristallisierendes Hydrochlorid aus. Mit Reineckesäure im Überschuß entsteht ein rotes Reineckat (Zers.-Punkt um 250°).

Wie die gefundenen Analysenwerte zu erkennen geben: Gef.: C 73,90, H 11,23, N 14,24; Ber.: C 74,20, H 11,40, N 14,41, ist die Laktamgruppierung verschwunden. Das Hydrierungsprodukt selbst zeigt deutlich basische Eigenschaften und entspricht in seiner Zusammensetzung dem 12,14-Diazaperhydroanthracen (II).

Wir schlagen für die neuen Verbindungen die Bezeichnungen Dioxochinanthridin (I) und Chinanthridin (II) vor.

Über die Einzelheiten der Synthese wird an anderer Stelle berichtet.

Pharmazeutisches Institut der Universität, Bonn.

Karl Winterfeld und Ernst Will.

Eingegangen am 10. Februar 1955.

Ein Beitrag zur Kenntnis des Monochloramins.

1. Chloramin entsteht in über 50%iger Ausbeute neben Ammoniumchlorid, wenn man gasförmiges Chlor unter Einhaltung einiger Vorsichtsmaßregeln in überschüssiges flüssiges Ammoniak einleitet (1). Die Reaktion verläuft vollständig im Sinne des Pfeiles und führt nicht zu einem Gleichgewicht zwischen Chlor und Chloramin einerseits oder Chloramin und Dichloramin bzw. Stickstofftrichlorid andererseits. Hieraus ist zu schließen, daß das Chloramin im Gegensatz zu den Anschauungen von R. Mattair und H. H. Sisler[1]) kaum mehr in der Lage ist, positive Chlorionen abzuspalten. — Ähnliches gilt für die Dissoziation in ätherischer Lösung. Nur in wäßriger Lösung liegen die Verhältnisse etwas anders[2]),[3]). — Eine umfangreiche Betrachtung von Sauerstoff-Chlor- und Stickstoff-Chlor-Verbindungen nach Elektronegativitäten[4]) zeigt ebenfalls, daß die N—Cl-Bindung im Chloramin zugunsten eines negativen Chlorions polarisiert ist.

$$Cl_2 + 2\,NH_3 \rightarrow NH_2Cl + NH_4Cl \qquad (1)$$

2. Ammonosaure, d.h. Ammoniumchlorid enthaltende, verdünnte Lösungen von Chloramin sind bei −80 bis −75° 12 bis 15 Std lang relativ beständig. Erst bei Erhöhung der Temperatur setzt stärkere Zersetzung des Chloramins ein, wobei Ammoniumchlorid und Stickstoff entstehen. Hydrazin konnte nicht oder nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden. — Reine verdünnte Lösungen von Chloramin in flüssigem Ammoniak, die man aus den Ammoniumchlorid enthaltenden Lösungen durch Vakuumdestillation bei 20 bis 40 Torr erhalten kann, zeigen etwa die gleiche Beständigkeit. Bei der Zersetzung dieser Lösungen oberhalb −75° entsteht mehr Hydrazin als in den ammonosauren Lösungen. Diese Ergebnisse stimmen mit den von H. H. Sisler und Mitarbeitern[5]) erhaltenen überein. — Ammonobasische, d.h. Kaliumamid enthaltende Lösungen zersetzen dagegen das Chloramin auch bei tieferen Temperaturen als −75° momentan unter KCl-Bildung (2). Es entsteht ebenfalls Hydrazin, wenn auch nicht in 100%iger Ausbeute.

$$NH_2Cl + KNH_2 \rightarrow KCl + N_2H_4 \qquad (2)$$

Auf Grund dieses experimentellen Materials und unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse von E. Wiberg und M. Schmidt[6]) sowie von H. H. Sisler und Mitarbeitern[7]) an ätherischen, wäßrigen und alkoholischen Lösungen des Chloramins hat sich folgende, von der bisher gültigen Anschauungsweise abweichende Vorstellung für den Zersetzungsmechanismus des Chloramins ergeben: In der Lösung eines protonenaffinen Stoffes ($NH_2' > NH_3 > H_2O > C_2H_5OH > C_2H_5-O-C_2H_5$) dissoziiert das Chloramin nach (3). Wie mit Hilfe der Paulingschen Betrachtungsweise[4]) gezeigt werden kann, ist die N—Cl-Bindung des HNCl'-Ions infolge Entlastung zweier N—H-Bindungselektronen vom Proton noch weiter zugunsten von negativem Chlor polarisiert als die N—Cl-Bindung im nichtdissoziierten Chloramin. Infolgedessen zerfällt das Ion HNCl' irreversibel gemäß (4). — Das Radikal NH kann nun je nach der Konzentration mit seinesgleichen Stickstoff (5) oder mit Ammoniak Hydrazin bilden (6). Dies ist schon von E. C. Franklin[8]) formuliert worden.

$$H_2NCl \rightarrow HNCl' + H^{\cdot} \quad (3) \qquad HNCl' \rightarrow NH + Cl' \quad (4)$$

$$3\,NH \rightarrow N_2 + NH_3 \quad (5) \qquad NH + NH_3 \rightarrow N_2H_4 \quad (6)$$

Die schlechte Ausbeute an Hydrazin in ammonosauren Lösungen ist darin begründet, daß die Chloramindissoziation gemäß (3) zurückgedrängt wird, während (7) in der Geschwindigkeit unbeeinflußt bleibt. — Entsprechendes dürfte für wäßrige und ätherische sowie alkoholische Lösungen gelten.

$$N_2H_4 + 2\,NH \rightarrow N_2 + 2\,NH_3 \qquad (7)$$

$$NH_2Cl \rightarrow NH_2^{\cdot} + Cl' \quad (8) \qquad NH_2^{\cdot} \rightarrow NH + H^{\cdot} \quad (9)$$

3. Die dritte Möglichkeit der Chloramindissoziation gemäß (8) mit einer Folgereaktion gemäß (9) erklärt ebenfalls den Chloraminzerfall und die Hydrazin- bzw. Stickstoffbildung. Doch haben diese Dissoziationsmöglichkeiten wohl nur geringere Bedeutung, weil Vorgang (8) gemäß dem oben Dargelegten bestimmt langsamer abläuft als Vorgang (4) und weil Vorgang (8) nicht von der Protonenaffinität des Lösungsmittels abhängig ist, wie es das Experiment verlangt. — Die Versuche werden fortgesetzt. Die ausführliche Veröffentlichung der Ergebnisse erfolgt an anderer Stelle.

Herrn Professor G. BRAUER danke ich sehr für Diskussionen und finanzielle Unterstützung. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt mein Dank für die Bewilligung von Sachbeihilfen. — Den Praktikanten des anorganischen Fortgeschrittenenpraktikums danke ich für experimentelle Mithilfe.

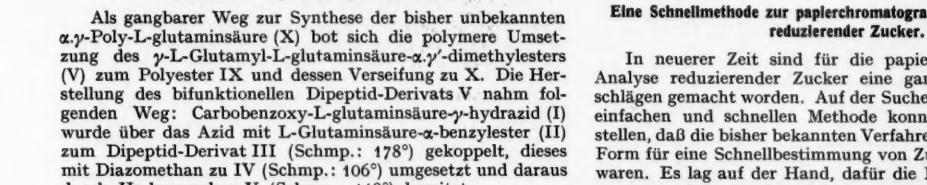
Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität, Anorganische Abteilung. JOCHEN JANDER.

Eingegangen am 5. März 1955.

[1]) MATTAIR, R., u. H. H. SISLER: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1619 (1951).
[2]) CORBETT, R. E., W. S. METCALF u. F. G. SOPER: J. Chem. Soc. [London] **1953**, 1927.
[3]) CHAPIN, R. M.: J. Amer. Chem. Soc. **53**, 912 (1931).
[4]) Betrachtungsweise von L. PAULING in: The Nature of the Chemical Bond, 2. Aufl., S. 65. Neudruck, London 1950.
[5]) SISLER, H. H., F. T. NETH u. F. R. HURLEY: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3909 (1954).
[6]) WIBERG, E., u. M. SCHMIDT: Z. Naturforsch. **6b**, 336 (1951).
[7]) SISLER, H. H., C. E. BOATMAN, F. T. NETH, R. SMITH, R. W. SHELLMAN u. D. KELMERS: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3912 (1954).
[8]) FRANKLIN, E. C.: The Nitrogen System of Compounds, ACS Monograph Ser. Nr. 68, Kapitel XIX. New York 1935.

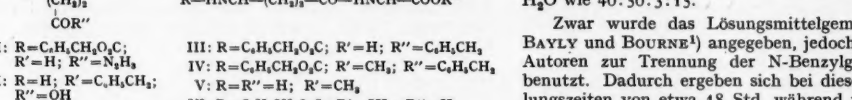
Synthese der α.γ-Poly-L-glutaminsäure.

Als gangbarer Weg zur Synthese der bisher unbekannten α.γ-Poly-L-glutaminsäure (X) bot sich die polymere Umsetzung des γ-L-Glutamyl-L-glutaminsäure-α.γ'-dimethylesters (V) zum Polyester IX und dessen Verseifung zu X. Die Herstellung des bifunktionellen Dipeptid-Derivats V nahm folgenden Weg: Carbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-hydrazid (I) wurde über das Azid mit L-Glutaminsäure-α-benzylester (II) zum Dipeptid-Derivat III (Schmp.: 178°) gekoppelt, dieses mit Diazomethan zu IV (Schmp.: 106°) umgesetzt und daraus durch Hydrogenolyse V (Schmp.: 148°) bereitet.



I: R = $C_6H_5CH_2O_2C$; R' = H; R'' = N_2H_3
II: R = H; R' = $C_6H_5CH_2$; R'' = OH

III: R = $C_6H_5CH_2O_2C$; R' = H; R'' = $C_6H_5CH_2$
IV: R = $C_6H_5CH_2O_2C$; R' = CH_3; R'' = $C_6H_5CH_2$
V: R = R'' = H; R' = CH_3
VI: R = $C_6H_5CH_2O_2C$; R' = CH_3; R'' = H
VII: R = $C_6H_5CH_2O_2C$; R' = CH_3; R'' = $CO_2C_2H_5$
VIII: R = H; R' = CH_3; R'' = COC_2H_5



IX: R = CH_3
X: R = H

Die polymere Umsetzung des Derivats V erfolgte nach einer bei der Synthese der γ-Poly-L-glutaminsäure erstmals erprobten[1]), neuerdings in ihrer Ausführung abgeänderten[2]) Methode. Das aus V durch Carbobenzoxylierung bereitete Derivat VI (Schmp. 118°) wurde in eiskaltem Dimethylformamid auf übliche Weise[3]) zum gemischten Anhydrid VII umgesetzt, dieses gleich in seiner gekühlten Lösung unter quantitativer Kontrolle der CO_2-Abgabe hydrogenolysiert (VII → VIII), dann — nach Entfernung des Katalysators (Pd-Tierkohle) und nach Zusatz von Triäthylamin — bei Raumtemperatur bzw. 60° polymerisiert (VIII → IX). Der so entstandene Polyester IX wurde mit *n*-Natronlauge bei Raumtemperatur verseift und die Polysäure X über ihr schwer lösliches Kupfersalz — wie dies bei der Absonderung der natürlichen Poly-D-glutaminsäure[4]) üblich ist — freigesetzt. Ihre wäßrige Lösung wurde gegen Wasser dialysiert und schließlich der Gefriertrocknung unterworfen.

Die so erhaltene α.γ-Poly-L-glutaminsäure (X) stellt eine flaumartige, schneeweiße Substanz dar, die in Wasser sehr leicht löslich ist und bei der Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure (110°, Einschmelzrohr) nur Glutaminsäure liefert. Sie zeigt eine positive Biuretreaktion, die sich jedoch durch ihren blaustichigen Farbton von der rein violetten Biuretreaktion der α-Polyglutaminsäure[5]) auffallend unterscheidet. Die Ninhydrinreaktion der Polysäure X ist (am Papier getestet) im Vergleich mit der Glutaminsäure nur schwach positiv. Es sei daran erinnert, daß die natürliche Poly-D-glutaminsäure[4]), in der nur γ-Glutamylbindungen nachweisbar waren[6]), keine Biuretreaktion zeigt und ihre Ninhydrinreaktion im Vergleich mit der Glutaminsäure ebenfalls nur schwach positiv ist.

Andere Wege zur polymeren Umsetzung des Dipeptid-Derivats V sind unter Erprobung. — Eine ausführliche Mitteilung erscheint in den Acta Chim. Hung.

Budapest, Organisch-Chemisches Institut der Universität.
V. BRUCKNER, M. SZEKERKE und J. KOVÁCS.

Eingegangen am 17. März 1955.

[1]) BRUCKNER, V., J. KOVÁCS, H. NAGY u. M. KAJTÁR: Naturwiss. **41**, 528 (1954). — Acta chim. Hung. (im Druck).
[2]) BRUCKNER, V., J. WEIN, H. NAGY, M. KAJTÁR u. J. KOVÁCS: Naturwiss. (im Druck).
[3]) BOISSONNAS, R. A.: Helvet. chim. Acta **34**, 874 (1951).
[4]) IVÁNOVICS, G., u. V. BRUCKNER: Naturwiss. **25**, 250 (1937). — Z. Immun.forsch. **90**, 304; **91**, 175 (1937). — BOVARNICK, M.: J. of Biol. Chem. **145**, 415 (1942). — HANBY, W. E., u. H. N. RYDON: Biochemic. J. **40**, 297 (1946).
[5]) BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. K. KOVÁCS: Naturwiss. **39**, 380 (1952); **40**, 243 (1953). — Acta chim. Hung. **3**, 361 (1953). — BRUCKNER, V., K. KOVÁCS, J. KOVÁCS u. A. KÓTAI: Experientia [Basel] **10**, 166 (1954). — Acta chim. Hung. **5**, 267 (1955).
[6]) KOVÁCS, J., u. V. BRUCKNER: Chem. Soc. **1952**, 4255. — BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. H. NAGY: Chem. Soc. **1953**, 148. — BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. I. KANDEL: Naturwiss. **40**, 243 (1953). BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. G. DÉNES: Nature [London] **172**, 508 (1953).

Eine Schnellmethode zur papierchromatographischen Bestimmung reduzierender Zucker.

In neuerer Zeit sind für die papierchromatographische Analyse reduzierender Zucker eine ganze Reihe von Vorschlägen gemacht worden. Auf der Suche nach einer möglichst einfachen und schnellen Methode konnten wir jedoch feststellen, daß die bisher bekannten Verfahren in der angegebenen Form für eine Schnellbestimmung von Zuckern nicht geeignet waren. Es lag auf der Hand, dafür die Ringchromatographie zu verwenden, da sie erfahrungsgemäß die besten Voraussetzungen für eine schnelle Analyse bietet. Es wurden als günstigste Lösungsmittelgemische gefunden: 1. Butanol-Äthanol-NH_3-H_2O wie 40:10:1:49, 2. Butanol-Aceton-NH_3-H_2O wie 40:50:3:15.

Zwar wurde das Lösungsmittelgemisch (1) bereits von BAYLY und BOURNE[1]) angegeben, jedoch wurde es von diesen Autoren zur Trennung der N-Benzylglycosylamin-Derivate benutzt. Dadurch ergeben sich bei diesen Autoren Entwicklungszeiten von etwa 18 Std, während wir die freien Zucker wandern ließen und mit demselben Lösungsmittelgemisch nach der Rundfiltermethode eine Laufgeschwindigkeit von etwa 2 Std erreichten, wobei der Trenneffekt zufriedenstellend war und die Bildung sog. Schwänze nicht auftrat. Wesentlich günstiger für einen Schnelltest ist jedoch das Lösungsmittelgemisch (2), bei dem wir mit Laufzeiten bis zu 45 min auskamen, außerdem ist im letzteren Fall die Trennung schärfer, und die *RF*-Werte sind sehr gut reproduzierbar, ohne daß ein besonderer Aufwand bezüglich der Temperaturkonstanz betrieben werden mußte. Der Grund dafür liegt vermutlich in der kurzen Laufzeit. Deshalb konnte die Apparatur sehr einfach gestaltet werden.

Die Sichtbarmachung der Chromatogramme erfolgte mit Anilinphthalat nach CRAMER[2]), wobei wir die von ihm geäußerte Empfehlung dieser Reagenslösung voll unterstreichen können. Die übrigen anderweitig angegebenen Färbemethoden erwiesen sich als nicht so günstig, einerseits wegen der deutlich vorhandenen Untergrundfärbung (TTC), andererseits wegen ihrer umständlichen Handhabung wie auch Herstellung. Zu beachten ist, daß das Lösungsmittelgemisch an jedem Tag neu hergestellt werden sollte, da die Intensität der Färbung nachläßt. Es wurde sowohl die übliche Rundfilter-Chromatographie als auch die von K. V. GIRI und N. A. N. RAO[3]) zuerst angegebene 4-Punktmethode angewendet. Folgende Substanzen wurden sowohl im Gemisch als auch einzeln untersucht:

Tabelle 1.

Zucker	*RF**)	Zucker	*RF**)
d-Arabinose	0,46	d-Glucose . . .	0,44
d-Ribose	0,55	d-Galactose. . .	0,39
d-Xylose.	0,47	d-Mannose . . .	0,42
2-Desoxy-d-Ribose .	0,49	d-Arabinal . . .	0,88

*) *RF*-Wert in But.-Ac.-NH_3-H_2O.

2-Desoxy-d-ribose und d-Arabinal ergaben nur schwache Gelbfärbung, die sich jedoch bei der Beobachtung im durchfallenden Licht stark vertieft.

Als Unterlage wurde sowohl die Papiersorte Schleicher & Schüll 2043 b mgl als auch Geßner & Kreutzig 388 h verwendet, die sich beide gut bewährten, jedoch waren die auf dem Schleicher & Schüll-Papier erhaltenen Ringe am Rand schärfer abgegrenzt. Die Messungen wurden durchweg bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die besprochene Methode wurde als qualitative Untersuchung durchgeführt, jedoch kann man aus der Intensität der Färbung die Konzentration der Zucker einigermaßen abschätzen.

Methode: Es wurden jeweils einige Tropfen Zuckerlösung (30 bis 100 γ Zucker) mit einer Pipette auf etwa 14 × 14 cm große Papierflächen aufgesetzt. Dann wurde im Mittelpunkt des Papiers ein Wattedocht eingeführt. Das so vorbereitete Papier wurde über eine PETRI-Schale von etwa 12 cm ⌀ gelegt, in der sich, um Lösungsmittel zu sparen, eine kleinere PETRI-Schale (4 cm ⌀) befand, die das Lösungsmittelgemisch enthielt, so daß das Dochtende bis auf den Boden der inneren Schale reichte. Es wurde mit einer zweiten PETRI-Schale von etwa 12 cm ⌀ abgedeckt und, wenn die Front die Nähe des Randes erreicht hatte, abgebrochen. Anschließend wurde kurz über einer Infrarotlampe getrocknet, mit Anilinphthalat[2]) besprüht und im Trockenschrank bei 105° C etwa 10 min lang erhitzt. Bei Verwendung des Lösungsmittelgemisches (2) dauerte die gesamte Analyse einschließlich Auswertung nicht länger als 75 min.

Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena (Direktor: Prof. Dr. med. HANS KNÖLL).

Eingegangen am 1. März 1955. HARRY VENNER.

[1]) BAYLY, R. J., u. E. BOURNE: Nature [London] **171**, 385 (1953).
[2]) CRAMER, F.: Papierchromatographie, 2. Aufl. Weinheim (Bergstr.): Verlag Chemie 1953.
[3]) GIRI, K. V., u. N. A. N. RAO: Nature [London] **169**, 923 (1952).

Zur Acetylbestimmung bei Actinomycinen.

Hydrolysiert man Actinomycin C unter den zur Acetylbestimmung angewandten Bedingungen[1]) mit 30%iger Schwefelsäure, so entsteht, wie kürzlich gezeigt wurde[2]), 0,8 bis 0,9 Mol einer flüchtigen Säure, deren R_F-Wert (Butanol-2,5% Ammoniak) uns zunächst für das Vorliegen von Essigsäure zu sprechen schien[2]). Das gleiche Ergebnis erhielten wir inzwischen mit Actinomycin C_1, C_2 und C_3, den reinen Komponenten von Actinomycin C, und ferner mit Actinomycin I_1 sowie den Desamino-actinomycinen C_3 und I_1.

Um die flüchtige Säure eindeutig zu identifizieren, haben wir eine größere Menge Actinomycin C mit 30%iger Schwefelsäure gekocht, die entstandene Säure zweimal mit Wasserdampf destilliert und dann in das Natriumsalz übergeführt. Es stimmt im Schmelzpunkt und UR-Spektrum mit Natriumpropionat überein und gibt im Gemisch mit diesem keine Schmelzpunktserniedrigung. Da die Abbausäure ein kristallisiertes Silbersalz mit dem Ag-Gehalt des Silberpropionates liefert und sich in einen kristallisierten p-Bromphenacylester überführen läßt, der im Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit p-Bromphenacyl-propionat übereinstimmt, ist bewiesen, daß aus den Actinomycinen unter den Bedingungen der Acetyl-Bestimmung Propionsäure gebildet wird.

Die Propionsäure könnte entstehen: 1. Aus einem Propionylrest, 2. aus α-Oxy-α-amino-buttersäure[3]) und 3. über α-Keto-buttersäure aus dem Threonin[4]), [5]) der Actinomycine. Die unter 1. genannte Entstehungsweise wird durch die Feststellung ausgeschlosssen, daß bei alkalischer Verseifung der Actinomycine (2stündiges Kochen mit methanolischer n-Natronlauge) nur 0,4 bis 0,6 Mol flüchtiger Säure entsteht. Bei Bildungsweise 2. und 3. wäre α-Keto-buttersäure die Vorstufe der Propionsäure. Tatsächlich konnten wir im Wasserdampfdestillat der flüchtigen Säure papierchromatographisch eine Substanz mit dem R_F-Wert der α-Keto-buttersäure nachweisen, die mit o-Phenylendiamin die für α-Ketosäuren typische Chinoxalinolbildung[6]) zeigte.

Um festzustellen, wie sich Threonin unter den Bedingungen der Acetylbestimmung verhält, haben wir es wie Actinomycin mit Säure und Alkali behandelt. In der Tabelle 1 sind die gefundenen Mengen an flüchtiger Säure in Abhängigkeit von Art und Dauer der Verseifung zusammengestellt.

Wir fanden nach 3stündigem Kochen mit 30%iger Schwefelsäure 0,2 bis 0,3 Mol und nach 2stündigem Kochen mit methanolischer n-Natronlauge 0,03 Mol flüchtiger Säure, ein Ergebnis, das zunächst gegen die Bildungsmöglichkeit 3. zu sprechen scheint. Berücksichtigt man aber, daß Threonin im Peptidverband erheblich empfindlicher ist als im freien Zustand[5]) und die Menge der aus Threonin entstehenden flüchtigen Säure in gleicher Weise von der Art der Verseifung (sauer oder alkalisch) abhängt wie bei den Actinomycinen, so scheint uns die Annahme, daß die Propionsäure aus dem Threonin der Actinomycine entsteht, durchaus vertretbar, obgleich durch unsere Versuche die Bildungsweise 2. nicht ausgeschlossen wird.

Tabelle 1. ***Bildung flüchtiger Säure aus Threonin unter den Bedingungen der Acetylbestimmung.***

Verseifungsdauer	Saure Verseifung	Alkalische Verseifung
2 Std	0,07 Mol	0,028, 0,028 Mol
3 Std	0,28, 0,17 Mol	
3,5 Std	0,13 Mol	
4,5 Std	0,59 Mol	
6 Std	0,49 Mol	

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen.

HANS BROCKMANN und BURCHARD FRANCK.

Eingegangen am 25. Februar 1955.

[1]) WIESENBERGER, E.: Mikrochem. **33**, 51 (1948).
[2]) BROCKMANN, H., u. B. FRANCK: Chem. Ber. **87**, 1767 (1954).
[3]) JACOBS, W. A., u. L. C. CRAIG: J. of Biol. Chem. **122**, 419 (1937).
[4]) NICOLET, B. H., L. A. SHINN u. L. J. SAIDEL: J. of Biol. Chem. **142**, 609 (1942).
[5]) WIELAND, TH., u. L. WIRTH: Chem. Ber. **82**, 468 (1949).
[6]) WIELAND, TH., u. E. FISCHER: Naturwiss. **36**, 219 (1949). — MORRISON, D. C.: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4483 (1954).

Über das Anthocyan des Herbstlaubes.

Die seit langem bestehende Auffassung über den biogenetischen Zusammenhang zwischen den Flavonolen und Anthocyanidinen hat seit der neuerdings geglückten Strukturaufklärung einiger intermediärer Leukoanthocyanidine als Flavan-3,4-diole[1]) wieder an Interesse gewonnen. Vor allem die Überleitung des Pentaoxyflavons Quercetin in sein Hydrierungsprodukt Cyanidin ist in vitro oft demonstriert worden[2]). Systematische Untersuchungen der chymochromen Inhaltsstoffe der Blumenblätter, die mit dem Ziel angestellt werden, die biogenetischen Beziehungen der beiden Stoffgruppen zu klären, erweisen sich jedoch als nicht sehr fruchtbar, da sowohl Anthocyane als auch Flavonoide in einer verwirrenden Vielzahl von Verbindungen auftreten, die keine Hinweise auf die oben erwähnten Verknüpfungen gestatten. Von den sieben bisher mit Sicherheit bekannten Anthocyanidinen gelang es auf papierchromatographischem Wege mehr als 50 in Petalen häufig anzutreffende Glycoside abzutrennen[3]). Auch die Zahl der Petalen-Flavonoide ist vorläufig noch unübersehbar groß.

Erfolgreicher erscheinen die Untersuchungen an herbstlich verfärbten Laubblättern vieler Holzgewächse. An 40 untersuchten Arten aus verschiedenen Familien (Rosaceae, Cornaceae, Celastraceae, Betulaceae, Theaceae, Hamamelidaceae, Vitaceae, Ranunculaceae, Saxifragaceae, Oleaceae, Aceraceae) konnte mit Hilfe der Papierchromatographie gezeigt werden, daß als Flavonol-Hauptglycosid der Blätter in jedem Fall ein Quercetin-Derivat, meist mit Anheftung des Zuckers in 3-Stellung (Rutin, Isoquercitrin, Hyperin, Quercitrin und zwei andere, noch nicht identifizierte Quercetin-Glycoside) anzutreffen ist. In der Regel sind 2 bis 3 dieser Glycoside gemeinsam in den Herbstblättern nachweisbar. Hinsichtlich der Anthocyanbildung kann nun die interessante Tatsache vermerkt werden, daß im verfärbten Laubblatt im Gegensatz zu der verwirrenden Mannigfaltigkeit der Petalen-Anthocyane ein einheitliches Prinzip vorherrscht. In 38 von 40 untersuchten Fällen war lediglich ein Cyanidin-3-glycosid nachzuweisen. Dieses Ergebnis stimmt mit früheren Befunden überein[4]). Das gemeinsame Vorkommen von Quercetin-3- und Cyanidin-3-Verbindungen ist von einer derartigen Regelhaftigkeit, daß zufällige Häufung unwahrscheinlich ist. Da, wie oben erwähnt, Quercetin und Cyanidin durch einen Reduktionsmechanismus miteinander verknüpft erscheinen, könnte hypothetisch gefolgert werden, daß die herbstliche Anthocyanbildung auf einer Beeinflussung des Quercetinspiegels beruht. Inwieweit eine derartige Arbeitshypothese auch auf die Phänomene der Jugendanthocyan- und Wund-

anthocyanbildung anwendbar ist, wird zum Gegenstand weiterer Untersuchungen gemacht. Auch zu der neuerdings von SEYBOLD[5]) aufgeworfenen Frage, wie weit die physiologischen Analogien zwischen Petalen und herbstlichen Laubblättern gehen, können zur Zeit laufende Untersuchungen manchen Hinweis geben. In fast allen Fällen konnte im Herbstlaub nach der von PAECH und RUCKENBROD[6]) angegebenen Methode Kaffeesäure und Chlorogensäure in auffallend hoher Konzentration nachgewiesen werden. Nach neueren Arbeiten stellt die Kaffeesäure eine Vorstufe bei der Biosynthese des Quercetins dar[7]).

Eine ausführliche Mitteilung der Ergebnisse wird an anderer Stelle erfolgen.

Botanisches Institut der Universität, Heidelberg.

HANS REZNIK.

Eingegangen am 15. März 1955.

[1]) KING, F. E., u. W. BOTTOMLEY: J. Chem. Soc. [London] **1954**, 1399. — FREUDENBERG, K., u. D. G. ROUX: Naturwiss. **41**, 450 (1954).

[2]) WILLSTÄTTER, R.: Sitzgsber. ksl. Akad. Wiss., Abt. I **1914**, 769. — BAUER, L., A. S. BIRCH u. W. E. HILLIS: Chem. and Ind. **1954**, 433.

[3]) BATE-SMITH, E. C.: Nature [London] **161**, 835 (1948). — WERCKMEISTER, P.: Züchter **24**, 224 (1954). — Eigene unveröffentlichte Untersuchungen.

[4]) LAWRENCE, W. I. C., I. R. PRICE, G. M. ROBINSON u. R. ROBINSON: Biochemic. J. **32**, 1661 (1938).

[5]) SEYBOLD, A.: Sitzgsber. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **1953/54**, 31.

[6]) PAECH, K., u. H. RUCKENBROD: Ber. dtsch. bot. Ges. **66**, 76 (1953).

[7]) BIRCH, A. S., F. W. DONOVAN u. F. MOEWUS: Nature [London] **172**, 902 (1953).

Amino-acid constituents of fungal alpha-amylase.

DENT[1]) studied in details the behaviour of some sixty aminoacids and related compounds on filter paper chromatograms. GIRI and RAO[2]) developed the chromatography on circular filter papers. This technique is somewhat simpler and amino-acids migrate from the centre radially. The coloured spots after development appear like circular bands. Recently RAY et al.[3]) used this technique for identification of amino-acids in purified prothrombin.

In the present communication, identification of the amino-acids present in crystalline alpha-amylase obtained from culture filtrates of *Aspergillus oryzae* according to the method described by ROY[4]) and UNDERKOFLER and ROY[5]) has been attempted with the help of circular paper chromatography. 25 milligrams of crystalline fungal alpha-amylase was dialyzed in a Visking cellophane casing against cold distilled water to free it from salts. The amylase solution was then filtered through Whatman paper No. 50 and mixed with an equal volume of 12 N. hydrochloric acid solution. The mixture was then heated in an autoclave (inside a sealed tube) at 15 lbs. pressure for six hours, as recommended by BLOCK and BOLLING[6]). Hydrochloric acid was removed from the hydrolyzate by distillation under vacuum, repeatedly with addition of distilled water to the hydrolyzate. Last traces of hydrochloric acid were removed by treating the solution with 1 gram of silver oxide. The solution was filtered and again concentrated under vacuum. The hydrolyzate had a pale yellow colour. Chromatography was carried out on Whatman filter paper No. 1 of 18·5 cm. diameter in Petri dishes with solvent mixture of butanol, acetic acid and water (40:10:50, top layer being used). After completion of the run of the solvent the paper was dried in air and sprayed with a 0·1 per cent solution of ninhydrin in acetone and then heated in an air oven at 60° C. for 15 minutes. Amino-acids were then identified by comparing the positions with those of known amino-acids run under identical condition. The following amino-acids were identified with the help of chromatogram: cystine, lysine, histidine, asparagine, aspartic acid, glycine, hydroxy-proline, glutamic acid, proline, tyrosine, iso-leucine and leucine.

The crystalline material was tested for the presence of tryptophan because this amino-acid is very unstable to oxidation under the conditions used for hydrolysis. Tryptophan was found to be present by positive glyoxylic test of SHAW and MACFARLANE[7]) and the colorimetric test of SPIES and CHAMBERS[8]) based on the reaction of proteins with p-dimethylaminobenzaldehyde and sodium nitrite in strong hydrochloric acid solution.

My best thanks are due to Prof. B. C. GUHA for his kind interest and to Dr. N. C. GANGULI for helping me in this work.

Department of Applied Chemistry, University College of Science and Technology, 92, Upper Circular Road, Calcutta-9, India.

DURLAV K. ROY.

Eingegangen am 28. Februar 1955.

[1]) DENT, C. E.: Biochemic. J. **43**, 169 (1948).

[2]) GIRI, K. V., and N. A. N. RAO: J. Indian Inst. Sci. **34**, 95 (1952).

[3]) RAY, G., N. C. GANGULI and S. C. ROY: Nature [London] **172**, 809 (1953).

[4]) ROY, D. K.: Science a. Culture **16**, 77 (1950).

[5]) UNDERKOFLER, L. A., and D. K. ROY: Cereal Chem. **28**, 18 (1951).

[6]) BLOCK, R. J., and D. BOLLING: The amino-acid composition of proteins and foods, p. 378. C. C. Thomas 1951.

[7]) SHAW, J. L. D., and W. D. MACFARLANE: Canad. J. Res., Sect. B **16**, 361 (1938).

[8]) SPIES, J. R., and D. C. CHAMBERS: Anal. Chem. **20**, 30 (1948); **21**, 1218 (1949).

Studies on the effect of basic dyes on wheat β-amylase.

Several mild oxidising agents are used for the detection of sulfhydryl groups of proteins. Though no oxidising agent excepting cystine or oxidised glutathione can be regarded as a specific reagent, yet mild oxidising agents are sometimes used for the detection of essential sulfhydryl groups of biologically active proteins. Basic dyes, specially those which are used as oxidation reduction indicators, are good examples of mild oxidising agents. Basic dyes even at very low concentrations were found by QUASTEL et al.[1]) to be highly toxic towards succinic oxidase and urease, both of which are sulfhydryl enzymes. BARRON[2]) observed the inhibition of pyruvate oxidase, a sulfhydryl enzyme, with 2:6 dichlorophenol indophenol. On the contrary, β-amylase which is believed by WEILL and CALDWELL[3]) to contain essential sulfhydryl and tyrosine groups was not found by them to be inhibited by 2:6 dichlorophenol indophenol.

In the present work, the author has studied the action of seven basic dyestuffs, namely, methylene blue, resazurin, 2:6 dichlorophenol indophenol, neutral red, phenosafranine, Brilliant green and Malachite green, on β-wheat amylase. The β-amylase used in this work was prepared from powdered whole wheat by extraction with water and subsequent fractional precipitation with alcohol and acetone at $-5°$ C. The precipitate was then dried under vacuum. The activity of the dried enzyme preparation was equivalent to 3000° Lintner. In the experiments, 2 mg. portions of the enzyme were incubated with the dyes for one hour at 28° C. at concentrations of 1/20,000 and 1/2,000 and at p_H's 4·8 and 7·2 (acetate buffer — 0·05 M). Then the activities of the treated enzyme solutions were estimated. Controls were run for all the sets of experiments. The method of KNEEN and SANDSTEDT[4]) was followed for the estimation of β-amylase activity.

The above mentioned dyestuffs were not found to have any measurable influence on the activity of β-wheat amylase.

The author wishes to thank Prof. B. C. GUHA for his kind interest in this work and to Dr. K. L. ROY for kindly supplying the purest varieties of the dyestuffs used in this work.

Department of Applied Chemistry, University College of Science and Technology, 92, Upper Circular Road, Calcutta-9, India.

A. K. GHOSH.

Eingegangen am 19. März 1955.

[1]) QUASTEL, J. H.: Biochemic. J. **25**, 898, 1121 (1931); **26**, 1685 (1932). — QUASTEL, J. H., and A. H. M. WHEATLEY: Biochemic. J. **25**, 629 (1931).

[2]) BARRON, E. S. G.: J. of Biol. Chem. **113**, 695 (1936).

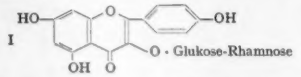
[3]) WEILL, C. E., and M. L. CALDWELL: J. Amer. Chem. Soc. **67**, 212, 214 (1945).

[4]) KNEEN, E., and R. M. SANDSTEDT: Cereal Chem. **18**, 237 (1941).

Über die Flavonglykoside der Roßkastanie.

Die *Blüten* der Roßkastanie (Aesculus Hippocastanum L.) enthalten nicht, wie bisher auf Grund der Untersuchungen von F. ROCHLEDER[1]) angenommen wurde, Querzitrin, sondern fünf Flavonderivate, von denen keines mit Querzitrin identisch ist. Das Hauptglykosid konnte isoliert und als Kämpferol-3-glukosid (Schmelzpunkt 173 bis 175° C, korr.) erkannt werden. Daneben haben wir zwei weitere, ebenfalls noch unbekannte Kämpferol-glykoside aus den Blüten rein dargestellt: ein Kämpferol-3-arabinosid (Schmelzpunkt 223 bis 226° C, korr.) und ein Kämpferol-3-rhamnoglukosid. Letzteres

schmilzt bei 182 bis 185° C (korr.) und kann daher nicht mit dem von G. HUKUTI[2]) aus Calystegia japonica CHOIS. gewonnenen Kämpferol-3-rhamnoglukosid identisch sein (Schmelzpunkt 223 bis 224° C); es läßt sich nach einer von S. H. WENDER und Mitarbeitern[3]) angegebenen Methode in Cyclohexanol und Ameisensäure partiell zum Kämpferol-3-glukosid, dem Hauptglykosid der Blüten, hydrolysieren, hat also die Konstitution I. Ein aus dem gleichen Pflanzenmaterial isoliertes weiteres Flavon (Schmelzpunkt 186 bis 188° C, korr.) erwies sich als Rutin (Querzetin-3-rhamnoglukosid). Schließlich gelang es, auf papierchromatographischem Wege ein weiteres Nebenglykosid abzutrennen und zu isolieren; es wurde als Isoquerzitrin (Querzetin-3-glukosid, Schmelzpunkt 227° C, korr.) identifiziert.



In den *Blättern* von Aesculus Hippocastanum wird kein Kämpferol-3-glukosid gebildet. Als Hauptglykosid der Blätter isolierten wir Querzitrin (Querzetin-3-rhamnosid), dessen Vorkommen bereits früher von F. ROCHLEDER[1]) beschrieben wurde. Ansonsten gleichen sich Blüten und Blätter in der Glykosidführung weitgehend, doch bestehen Unterschiede im gegenseitigen Mengenverhältnis der jeweiligen Heteroside. Die Isolierung der *Samen*-Glykoside erweist sich wegen der vielen saponin- und zuckerartigen Begleitstoffe als schwierig und verlustreich. Die bisherigen Ergebnisse erlauben den Schluß, daß die Samen gut wasserlösliche Bi- und Trioside des Querzetins und Kämpferols enthalten.

Roßkastanien-Präparate sind für die Therapie von Bedeutung; sie beeinflussen vor allem die Kapillarpermeabilität und -fragilität. Die Ursache hierfür dürfte mit in den beschriebenen Flavonkörpern zu suchen sein.

Die experimentellen Details werden im Archiv der Pharmazie veröffentlicht.

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität, München (Direktor: Professor Dr. L. HÖRHAMMER).

H. J. GEHRMANN, L. ENDRES und R. COBET.

Wissenschaftliche Laboratorien der Firma Dr. W. Schwabe, Karlsruhe-Durlach. U. FIEDLER.

Eingegangen am 7. März 1955.

[1]) ROCHLEDER, F.: In: C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, S. 727. Jena: G. Fischer 1931.

[2]) HUKUTI, G.: J. Pharmac. Soc. Japan **59**, 85 (1939).

[3]) FOX, D. W., W. L. SAVAGE u. S. H. WENDER: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2504 (1953).

Alkaloids of the Roots of *Rauwolfia densiflora* BENTH. and HOOK, *Rauwolfia perakensis* KING and GAMBLE, *Rauwolfia canescens* LINN. and *Rauwolfia serpentina* BENTH.

In continuation with our studies on systematic survey of alkaloids occuring in Rauwolfia plants[1]),[2]) (Fam. *Apocynaceae*), it became of considerable interest to investigate the roots of *R. densiflora* BENTH. and HOOK and *R. perakensis* KING and GAMBLE. Samples of these two *R.* species were received by the present authors in 1952 from Dr. K. S. SRINIVASAN, Curator, Industrial Section, Indian Museum for chemical assay. Later a supply of *R. perakensis* could be arranged from Malaya through the cooperation of the Senior Agronomist, there, of Forest Research Institute to whom the authors express their grateful thanks. This communication mainly concerns alkaloids of *R. densiflora* and *R. perakensis*.

Isolation of thebaine and papaverine by HOFMANN[3]) from the roots of Indian *R. serpentina* BENTH. and that of reserpine from the roots of *R. canescens* LINN. by KLOHS and his associates[4]) have interested the present workers to reinvestigate these plants already examined by them[1]),[5]),[6]) and the results obtained are also reported here.

Alkaloids of the roots of Rauwolfia densiflora BENTH. and HOOK. An alcoholic extract of the roots of this plant when poured into water containing 0·1% acetic acid deposited a brown nonbasic resin (A). The weakly acid solution on basification yielded a basic resin (B) and an ether soluble base which was later identified as ajmaline, $C_{20}H_{26}N_2O_2$, m.p. 158—160° (yield, 0·25%; calculated on the basis of the weight of dry roots) from a comparison of its ultraviolet and infrared spectrum with that of an authentic sample of ajmaline. (Found: C 70·55; H 8·28; N 8·10; —NMe 3·98; —C·CH_3 4·16; —OMe 8·38; active H 0·70. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ requires C 70·40; H 8·4; N 7·8; NMe 4·19; —C·CH_3 4·2; —OMe 8·66; 3 active H 0·84%).

Benzene and ethylacetate extract of nonbasic (A) and basic resin (B) upon chromatographic resolution over BROCKMANN alumina with benzene as the eluent yielded reserpine, $C_{33}H_{40}O_9N_2$, m.p. 263—264, dec.[4]),[7]),[8]),[9]),[10]) but the reserpine content in basic resin (yield, 0·02%) is found to be much higher than that in nonbasic portion (A; yield, 0·005%) (Found: C 65·32; H 6·49; N 4·51; —OCH_3 30·72. $C_{33}H_{40}O_9N_2$ requires C 65·13; H 6·58; N 4·60; —OCH_3 30·59%).

Alkaloids of the roots of Rauwolfia perakensis KING and GAMBLE. When processed in the customary manner for the extraction of reserpine and other alkaloids, the roots of *R. perakensis* produced three crystalline components—(a) γ-sitosterol, m. p. 146° (yield, 0·2%; Found: C 83·79; 83·54; H 11·86, 12·04. $C_{29}H_{50}O$ requires C 84·05; H 12·04%), (b) reserpine (yield, 0·05%), a and b both being present in nonbasic resin and (c) a methoxyl free indoline alkaloid designated as perakenin, m.p. 236°, dec. (yield, 0·005%). This alkaloid responds all the colour reactions characteristic to those of dihydroindole bases[6]) and rauwolfinine[11]), U.V. spectrum of which is very similar to that of perakenin, further work on which is underway.

Alkaloids of the roots of Rauwolfia canescens LINN. The leaves of *R. canescens* LINN. growing in Madras have recently been found to contain a number of alkaloids[12]) viz., aricine, $C_{22}H_{26}O_4N_2$, m.p. 190°, *iso*reserpinine, $C_{22}H_{26}O_4N_2$, m. p. 225—226°, reserpiline, $C_{23}H_{28}O_5N_2$ and *iso*reserpiline, $C_{23}H_{28}O_5N_2$, m.p. 211—212°, besides rauwolscine, which is the only constituent of Bengal variety.

The nonbasic and basic resin (prepared from *R. canescens* following the procedure above) upon careful chemical examination shows absence of reserpine. Now this *Rauwolfia* and *R. serpentina* occuring side by side are often hybridised and also adulterated by drug dealers. Perhaps this spurious drug of *R. canescens* containing even a low percentage of *R. serpentina* (either whole plants or roots) furnishes reserpine[4]).

Alkaloids of the roots of R. serpentina BENTH. Thebaine and papaverine constitute some of the alkaloidal components of the roots of *R. serpentina* according to the report of HOFMANN[3]). Samples of this plant collected from Dehra Dun, Bihar, Nepal, Cochin, Malabar and various other parts of India have been studied. It would be interesting to record here that no thebaine and papaverine could be isolated from these sources. In Bihar, however, the roots of *R. serpentina* are admixed frequently with opium which might explain the occurence of opium alkaloids, viz., thebaine and papaverine[3]) in this plant.

Further attempts are being made to isolate strong bases from *R. densiflora* and *R. perakensis*.

In conclusion it is wished to report that the hypnotic alkaloid reserpine first isolated in pure and crystalline state from *R. serpentina*[7]),[10]) BENTH. is now found to occur in a number of *Rauwolfia* species viz., *R. heterophylla*[8]), *R. vomitoria*[9]), *R. densiflora*, *R. perakensis* and *R. micrantha*[13]).

The authors wish to acknowledge their thanks to the Council of Scientific and Industrial Research (India) for financial assistance to one of them S. K. T.

Department of Pure Chemistry, University College of Science, 92, Upper Circular Rd., Calcutta-9 (India).

ASIMA CHATTERJEE (Nee Mookerjee),
SUNILKUMAR TALAPATRA.

Eingegangen am 10. März 1955.

[1]) CHATTERJEE, A.: ZECHMEISTERS Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. 10, S. 390—422. 1953.

[2]) CHATTERJEE, A., and S. PAKRASHI: Naturwiss. **41**, 215 (1954). Proc. 42. Ind. Sci. Cong. part III, p. 136. 1955.

[3]) HOFMANN, A.: Helv. chim. Acta **37**, 849 (1954).

[4]) KLOHS, M. W., M. D. DRAPER, F. KELLER and F. J. PETRACEK: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1381 (1954).

[5]) CHATTERJEE, A., and S. BOSE: Experientia [Basel] **10**, 246 (1954).

[6]) CHATTERJEE, A., and S. BOSE: Experientia [Basel] **9**, 254 (1953). — J. Indian Chem. Soc. **31**, 17 (1954).

[7]) MUELLER, J. M., E. SCHLITTLER and H. J. BEIN: Experientia [Basel] **8**, 338 (1952).

[8]) DJERASSI, C., M. GORMAN, A. L. NUSSBAUM and J. REYNOSO: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5446 (1953).

[9]) POISSON, JACQUES, ALAIN LEHIR, ROBERT GOUTAREL and MAURICE-MARIE JANOT: C. R. Acad. Sci. Paris **238**, 1607 (1954); **239**, 302 (1954).

[10]) SCHLITTLER, E., J. A. SCHNEIDER and A. J. PLUMMER: Angew. Chem. **66**, 386 (1954).

[11]) BOSE, S.: J. Indian Chem. Soc. **31**, 47, 311, 691 (1954).

[12]) STOLL, A., A. HOFMANN and R. BRUNNER: Helv. chim. Acta **38**, 271 (1955).

[13]) SHAVEL jr., J., G. KANE and J. A. KING: J. Amer. Chem. Soc. (in press). — Reported by E. H. SAKAL and E. J. MERRILL in J. Amer. Pharmaceut. Assoc., Sci. Ed. **43**, 709 (1954).

Einfluß von Colchicin auf Bakterien.

Die Kenntnisse über die Wirkung von Colchicin auf Bakterien sind äußerst mangelhaft. CAFIERO und ZAMBRUNO[1]) haben an Hand des Sauerstoffverbrauches eines Bakterienstammes (Staphylococcus aureus) in bestimmten Colchicinkonzentrationen auf eine Entwicklungshemmung geschlossen. In den vorliegenden Versuchen wurde der Einfluß des Colchicins (*E. Merck*, Darmstadt) auf die Vermehrung der Bakterien im Röhrchentest geprüft. Die Messung des Trübungsgrades mit dem ZEISS-PULFRICH-Photometer erfolgte nach 3, 6, 8 und 24 Std und nach 5 Tagen. Als Testbakterien wurden verwendet: Staphylococcus aureus SG 511, Escherichia coli, Bact. lactis aerogenes, Bact. prodigiosum, Bact. subtilis SG 119.

Colchicin bewirkte bei den geprüften Bakterien in einem Konzentrationsbereich von 20 bis 2,5 mg/cm³ ausgeprägte Wachstumshemmung. Nach 3 Std Einwirkungszeit war der größte Hemmungseffekt zu erzielen (Kurve *a* in Fig. 1); geringere

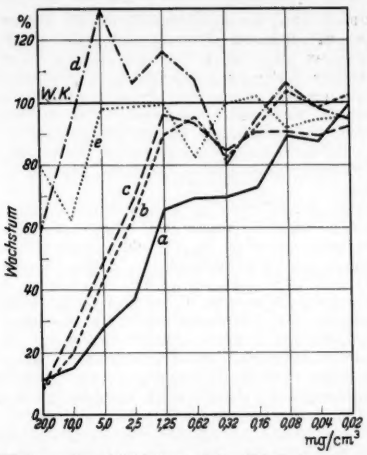


Fig. 1. Wirkung des Colchicins auf das Wachstum von Staphylococcus aureus SG 511. *a* ——— nach 3 Std, *b* -------- nach 6 Std, *c* – – – nach 8 Std, *d* – · – · – nach 24 Std, *e* ····· nach 5 Tagen Einwirkungszeit. *W. K.* = 100 % = Wachstumskontrolle.

Konzentrationen (1,25 bis 0,16 mg/cm³) zeigten noch deutliche Entwicklungshemmung. Die 6- und 8-Stundenwerte hatten dagegen in diesem Konzentrationsbereich nur geringe Hemmung oder entsprachen den Kontrollen. Nach 24 Std und 5 Tagen ergaben die Mehrzahl der Konzentrationen Wachstum wie in den Kontrollen, mit Ausnahme der Mengen 20 und 10 mg/cm³, die deutliche oder geringe Wachstumshemmung aufwiesen. Bei weiterer Abstufung der Konzentrationen (7 γ bis 0,003 γ/cm³) war bei allen Messungen keine Beeinträchtigung des Wachstums festzustellen.

Ein Einfluß auf Färbbarkeit und morphologische Veränderungen der geprüften Bakterien (Grampräparat, Beobachtung mit dem Phasenkontrastmikroskop) konnten nach Einwirkung von Colchicin nicht beobachtet werden; auch eine Änderung der Beweglichkeit war bei Escherichia coli im hängenden Tropfen nicht sicher festzustellen. Die biochemischen Eigenschaften von Escherichia coli und Bact. lactis aerogenes (Milchgerinnung, Indolbildung, Vergärung von Dextrose, Laktose, Saccharose) wurden durch Colchicin nicht verändert.

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß Colchicin nur in hohen Konzentrationen wachstumshemmend wirkt und daß ein deutlicher Hemmungseffekt bei einer kurzen Einwirkungszeit (3 Std) zu erzielen ist. Nach einiger Zeit scheint eine Resistenz der Bakterien gegen Colchicin einzutreten.

Institut für Mikrobiologie der Universität, Rostock (*Direktor: Prof. Dr. Dr.* K. POPPE).

K. EBERHARD MEIER.

Eingegangen am 9. Februar 1955.

[1]) CAFIERO, M., u. D. ZAMBRUNO: Naturwiss. **39**, 305 (1952).

Zur Wirkung von Streptidin, Streptomycin und Inosit auf die Leberlipoide bei der Mangelkostratte.

Streptomycin hat, normal ernährten Ratten subkutan gegeben, eine lipotrope Wirkung auf die Leberlipide[1]),[2]). Es lag nahe, für diese Wirkung des Streptomycins seinen Bestandteil Streptidin verantwortlich zu machen. Als Diguanidino-tetraoxy-cyclohexan kann Streptidin vom ebenfalls lipotrop wirkenden Inosit, Hexaoxy-cyclohexan, abgeleitet werden. Streptidin wurde am gleichen Rattenstamm unter der BESTschen Mangelkost mit Meso-Inosit und Streptomycin verglichen. Die drei Substanzen wurden in einer Dosis von 100 mg-% dem Futter beigemischt. Auf Grund früherer Erfahrungen wurden nur Tiere ausgewertet, deren Gewichtsabnahme nicht mehr als 10 % betrug. Die Leberfettanalysen wurden mit der Absorptionsmethode von SÜDHOF und SCHULZE durchgeführt[4]). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. In jeder Gruppe wurden 10 Tiere untersucht.

Tabelle 1.

Kost	Gesamtlipoide		Lipoidfraktionen in % der Gesamtlipoide					
	mg/1 g Frischleber	% der Trokkensubstanz	Phosphat.	Neutralfett	Cholest.-Ester	Freies Cholest.	Kohlenwasserst. + Wachse	freie Fettsäure
Normal . . .	95,6	15,3	62,1	11,5	3,8	3,7	6,5	3,2
BMK*) . . .	132,5	20,3	41,9	25,6	10,2	2,7	5,6	0
BMK + Inosit	108,8	17,9	60,3	14,6	7,9	4,2	3,3	0,9
BMK + Streptomycin	104,4	18,9	52,2	19,8	4,6	3,3	2,9	—
BMK + Streptidin . .	148,3	20,2	57,6	14,3	5,9	3,1	3,5	—

*) BMK = BESTsche Mangelkost; die an 100 % fehlenden Werte entfallen auf eine noch unbekannte Substanz.

Bei Fehlen lipotroper Substanzen (Methionin, Cholin Lecithin, Inosit, Betain) im Futter kommt es zu einer Leberverfettung. Sie beruht im wesentlichen auf einer Ansammlung von Neutralfett bei Absinken der Phosphatidsynthese, wie man auch durch Messung der Einbaugeschwindigkeit von P^{32} in die Leber- und Blutphosphatide nachweisen konnte[3]). Inosit vermag diese Störung fast völlig zu beheben. Seine lipotrope Wirkung ist nicht direkt, sondern beruht wahrscheinlich auf einer Freisetzung von Methionin bei gesteigertem endogenem Eiweißkatabolismus[5]). Das Streptomycin hat unter Mangelkostbedingungen eine nicht so ausgesprochene, aber im Prinzip die gleiche Wirkung, wenn es, wie in den vorliegenden Versuchen, per os gegeben wird. Die fehlende lipotrope Wirkung des subkutan gegebenen Streptomycins bei Mangelkostratten läßt sich durch Inosit kompensieren[2]). Die hier mitgeteilten Versuche zeigen, daß die lipotrope Wirkung des verfütterten Streptomycins bei der Mangelkostratte wahrscheinlich auf einer lipotropen Wirkung seiner chemisch dem Inosit nahestehenden Streptidinkomponente beruht. Aber trotz der relativ höheren Dosierung des Streptidins bei Gabe von Gewichtsäquivalenten zeigt sich das Streptidin (Mol.-Gewicht 260) dem Streptomycin (Mol.-Gewicht 556) unterlegen. Seine lipotrope Wirkung ist aber aus der Steigerung der Phosphatidsynthese deutlich zu ersehen. Da Inosit (Mol.-Gewicht 180) gegenüber Streptidin relativ hoch dosiert war, darf man schließen, daß die Wirkung von Inosit und Streptidin hinsichtlich der Stimulierung der Phosphatidsynthese und des Abbaues des Neutralfetts etwa gleich ist.

Für die Überlassung des Streptidins möchte ich Direktor VOLKERS von der Merck-Comp., Rahway, herzlich danken.

Medizinische Universitätsklinik, Göttingen (*Direktor: Prof. Dr.* RUDOLF SCHOEN).

FRITZ HARTMANN.

Eingegangen am 24. März 1955.

[1]) GYÖRGY, P., J. STOKES u. H. GOLDBLATT: Trans. Assoc. Amer. Physicians **64**, 289 (1951).
[2]) ABEDI-DJOURABTSCHI, M., u. F. HARTMANN: Hoppe-Seylers Z. **298**, 13 (1954).
[3]) HARTMANN, F., u. H. J. GERTH: Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **224**, 322 (1954).
[4]) SÜDHOF, H., u. G. SCHULZE: Pflügers Arch. **258**, 211 (1953).
[5]) HARTMANN, F.: Naturwiss. **41**, 231 (1954).

Zur Frage der Initialwirkung cancerogener Kohlenwasserstoffe auf die Mäusehaut nach intravenöser, intraperitonealer und oraler Applikation.

Den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen lag die Frage zugrunde, ob und in welchem Ausmaß in der Mäusehaut der spezifische Initialvorgang der Geschwulstbildung (Tumorkeimanlage) auch dann ausgelöst wird, wenn das Cancerogen nicht lokal durch Auftropfung appliziert wird[1],[2]), sondern nach intravenöser, intraperitonealer oder oraler Verabreichung über den Gesamtorganismus, d.h. auf dem Blutwege in die Haut gelangt.

Versuchsanordnung. Weißen erwachsenen Mäusen wurde der stark cancerogene Kohlenwasserstoff 9,10-Dimethyl-1,2-Benzanthrazen (DMBA) in einem Glyzerin-Serumgemisch als Lösungsvermittler[3]) intravenös, intraperitoneal und oral (Schlundsonde) überwiegend einmalig (etwa 400 γ DMBA), teilweise auch mehrfach (bis maximal 1200 γ DMBA in 3 bis 6 Applikationen) verabfolgt. Der Cancerogenbehandlung folgte eine laufende Tropfung der Rückenhaut mit einer 5%igen Crotonöllösung in Paraffinum liquidum, die bis zum Lebensende der Tiere forgesetzt wurde. Als Kontrollen dienten Tiere, die nach gleichartiger Behandlung mit dem Glyzerin-Serumgemisch *ohne* Kohlenwasserstoff ebenfalls mit Crotonöl nachbehandelt wurden. Die erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Applikationsweise (DMBA-Dosis in γ)	Überlebende Tiere nach 6 Monaten	Zahl der Tumoren auf dem mit Crotonöl behandelten Hautfeld (Zahl der Carcinome)	Durchschnittliche Zahl der Tumoren je Tier *)
i. v. **), 1mal (400 γ DMBA)	66	62 (2 Ca)	0,94
i. v., mehrfach (800—1200 γ DMBA)	16	36 (2 Ca)	2,25
i. p., 1mal (400 γ DMBA)	29	23	0,79
i. p., mehrfach (800—1200 γ DMBA)	19	19 (1 Ca)	1
oral, mehrfach (600 γ DMBA)	16	9	~0,6
Zusammenfassung aller Applikationsweisen	146	149 (5 Ca)	~1
Kontrollen	47	2	0,04

*) Als Bezugswert diente die Zahl der nach 6 Monaten überlebenden Tiere.

**) i. v. = intravenös; i. p. = intraperitoneal.

Es ergibt sich, daß bei den mit dem Cancerogen in der geschilderten Weise behandelten Tieren durch die nachfolgende Crotonöltropfung im Gesamtdurchschnitt eine etwa 25mal höhere Quote an Hauttumoren beobachtet wurde als bei den Kontrolltieren. Die Steigerung der Tumorquote ist schon nach einmaliger intravenöser und intraperitonealer Verabreichung des Cancerogens eindeutig vorhanden und zeigt speziell bei der intravenösen Injektion bei mehrfacher Cancerogenzufuhr einen der Dosiszunahme ungefähr entsprechenden Anstieg. Wichtig erscheint uns, daß wir auch einige Carcinome erzielen konnten, und zwar schon nach einmaliger intravenöser DMBA-Injektion. Die Geschwulstbildungen waren ausnahmslos auf dem mit Crotonöl behandelten Hautfeld festzustellen.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß der im Tropfungsversuch mit großer Regelmäßigkeit und in großer Zahl in der Haut ausgelöste Initialprozeß der Cancerogenese auch dann hervorgerufen wird, wenn der Kohlenwasserstoff auf indirekte Weise, d.h. in der Hauptsache auf dem Blutwege, in die Haut gelangt. Die Wirksamkeit einer gegebenen Cancerogendosis bei der intravenösen Injektion auf ein bestimmtes Hautfeld, gemessen an der Zahl der durch Crotonöl realisierbaren Geschwülste, ist ungefähr 100mal kleiner als die Wirkung der gleichen Cancerogendosis auf die Haut im Tropfungsversuch[2]). Dieser Befund erklärt sich zwanglos aus der Verteilung der Cancerogenmenge nach intravenöser Injektion auf den gesamten Organismus und damit auf ein etwa 100mal größeres Gewebsvolumen (~20 g) im Vergleich zur direkten Applikation bei der Tropfung der Haut (~200 mg Gewebsgewicht eines etwa 3 cm² großen Hautlappens).

Institut für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Direktor: Prof. Dr. W. Friedrich), *Abteilung für biologische Krebsforschung (Leiter: Prof. Dr.* A. Graffi).

A. Graffi, F. Scharsach und E. Heyer.

Eingegangen am 28. Februar 1955.

[1]) Berenblum, I., u. P. Shubik: Brit. J. Canc. 1, 379, 383 (1947).

[2]) Graffi, A.: Z. inn. Med. 7, 882 (1952). — Schweiz. med. Wschr. 1953, 865. — Abh. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. med. Wiss. 53, 1 (1953).

[3]) Graffi, A.: Z. Krebsforsch. 49, 477 (1939).

Mutation und Tötung durch UV in Bakterien verschiedenen Wassergehalts.

Untersuchungen verschiedener Autoren[1]) hatten gezeigt, daß Zellen mit höherem Wassergehalt empfindlicher gegen Röntgenstrahlen hinsichtlich Tötung und Mutation sind. Dies ist verständlich unter der Annahme, daß in feuchten Zellen ein wesentlicher Teil dieser Strahlenwirkungen durch aktive Spaltprodukte des Wassers hervorgerufen wird. Eine Untersuchung des Wassereinflusses auf die UV-induzierten Effekte, bei denen die primäre Absorption nicht in Wasser, sondern wahrscheinlich in Nukleinsäure geschieht, erschien daher aufschlußreich.

Ruhende Zellen von Bacterium prodigiosum (Serratia marcescens), Stamm K, wurden auf einer dünnen Lage trokkener Gelatine ausgebreitet, nach Trocknung über $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ die sie tragenden Glasplättchen in kleine Kammern mit 33, 50, 75 oder 97% relativer Luftfeuchte für $1^1/_2$ bis 2 Std gebracht, um die Zellen verschieden stark anzuquellen. Nach Bestrahlung in den Kammern durch die deckende Quarzplatte hindurch mit Entkeimungs-UV wurde die Gelatine in Saline von 37° C aufgelöst; die so suspendierten Zellen wurden nach entsprechender Verdünnung auf Agar ausgesät. Nach Bebrütung wurden die überlebenden Kolonien sowie die Farbsektor-(s-)-Mutationen ausgezählt[2]).

Die Tötung sowie die s-Mutation folgte Dosiseffektkurven etwa vom Eintreffertyp. Bei höheren Dosen zeigte jene die übliche Abknickung und diese den bekannten Abfall nach einem Maximum bei etwa 8 bis 10% Mutationen. Die aus den Kurven errechneten Tötungs- sowie Mutationskonstanten nahmen mit dem Grad der Austrocknung stark zu. Fünf Versuchsreihen ergaben als Mittelwerte der relativen Empfindlichkeiten bei 97, 75, 50 und 33% relative Feuchte 1:2,3:4,9:20,4 für die Tötung, 1:2,8:4,2:21 für die s-Mutation. Spezielle Versuche zeigten, daß die Abnahme der UV-Effektivität beim Übergang vom trockenen (33% relative Feuchte) zum feuchten (97%) Zustand und damit der Wasseraustausch in weniger als 15 min geschah und daß nur der Hydratisationszustand während der UV-Bestrahlung, nicht der danach, von Bedeutung war. Selektion durch die bei der Trocknung erfolgende Tötung (70 bis 80% der Zellen) kann die Änderung der Sensibilität der Zellenpopulation nicht erzeugt haben. Als Erklärung für den „schützenden" Effekt des Wassers gegen UV[3]) kommt ein einfacher Verdünnungsmechanismus hypothetischer „Strahlengifte" nicht in Frage, da dieser nur etwa proportionale Abnahme der Effektivität mit der Wasseraufnahme zuläßt. Der beobachtete viel stärkere Effekt des Wassers könnte entweder durch aktiven chemischen Schutz gegen solche „Gifte" oder durch direkte Änderungen der Struktur und damit der Quantenausbeute in den verantwortlichen Treffbereichen zustande kommen. Die Beobachtung von Setlow und Doyle[1]), daß UV-bestrahlte trockne DNS dosisproportional ein unlösliches Gel bildet, gelöste jedoch nicht, macht das zweite wahrscheinlicher. Das ähnliche Ausmaß des Wassereinflusses auf Mutation und Tötung deutet auf ähnliche Induktionsmechanismen hin. Daß diese Effekte jedoch nicht identisch sind, zeigen Versuche über Photoreversion.

Hierbei wurden trocken oder feucht (33 bzw. 97% relative Feuchte) UV-bestrahlte Zellen im trocknen oder feuchten Zustand für 1 Std mit sichtbarem Licht (Westinghouse daylight fluorescent lamp) nachbehandelt. Photoreaktivierung der Tötung geschah nur, wenn UV *und* Licht feuchte Zellen traf; Reversion der s-Mutation erfolgte auch und im gleichen Ausmaß, wenn die Zellen während der Nachbelichtung trocken waren. Jedoch wurde weder Reaktivierung noch Reversion beobachtet, wenn trockne Zellen UV-bestrahlt worden waren. Dies zeigt an, daß wasserabhängige Stoffwechselvorgänge oder

hydratisierte Strukturen für die Tötungs-Reaktivierung nötig sind, jedoch nicht für die s-Mutation. Ferner verlaufen die im trockenen Bakterium durch UV ausgelösten Prozesse ohne lichtreversible Zwischenschritte.

Weiterhin wurde beobachtet, daß trockene Zellen durch Licht allein getötet werden. Die Lichtdosis-Tötungs-Kurve ist vom Eintreffertyp und die Tötungskonstante gleich für UV-vorbestrahlte wie nichtvorbestrahlte Zellen. s-Mutationen wurden durch die Belichtung trockner Zellen nicht ausgelöst; in UV-vorbestrahlten Bakterien geschah die oben erwähnte Photoreversion der Mutationen. Feuchte Zellen wurden durch Licht weder getötet noch wurden darin s-Mutationen ausgelöst.

Die Arbeit wurde unterstützt durch Mittel von der American Cancer Society (empfohlen vom Commitee on Growth), vom National Institute of Health, U.S. Public Health Service, und von der Atomic Energy Commission.

Department of Zoology, Columbia University, New York.
REINHARD W. KAPLAN.

Eingegangen am 23. März 1955.

[1]) Literatur bei MULLER, H. J.: In A. HOLLAENDER, Radiation Biology, Bd. I, S. 555. New York: McGraw Hill 1954.
[2]) KAPLAN, R. W.: Z. Naturforsch. **7b**, 291 (1952). — Arch. Mikrobiol. **18**, 210 (1953). — Zbl. Bakter. I Orig. **160**, 181 (1953). — Naturwiss. **40**, 25 (1953). — Genetics (im Druck).
[3]) Über stärkere Tötung durch UV von Bakterien in Luft gegenüber auf feuchtem Agar berichtete G. M. FAIR u. W. F. WELLS [Science [Lancaster, Pa.] **82**, 280 (1935)]. H. C. RENTSCHLER und R. NAGY [J. Bacter. **44**, 85 (1942), dort weitere Literatur] fanden dies nicht, wohl wegen großer Varianz der Methode.
[4]) SETLOW, R., u. B. DOYLE: Biochem. et Biophysica Acta **12**, 508 (1953).

Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Atmungsfermentkette.

Röntgenstrahlen besitzen in vitro eine oxydierende Wirkung auf viele Substanzen. So wird Fe^{++} zu Fe^{+++} oxydiert, Benzol zu Phenol, SH-Körper zu den entsprechenden SS-Verbindungen. Ferrocytochrom wird durch eine Bestrahlung leicht zu Ferricytochrom oxydiert[1],[2]). Es entstand die Frage, ob diese oxydierende Wirkung der Röntgenstrahlen die Atmungsfermente beeinflußt, entweder durch Oxydation einzelner Enzyme oder durch Störung des Elektronentransportes durch die Fermentkette. Die Untersuchungen, die sich bisher mit der Atmung der Zellen nach einer Röntgenbestrahlung beschäftigten, brachten keine einheitlichen Ergebnisse: Eine Abnahme der Sauerstoffaufnahme wurde beobachtet[3]), von anderen Autoren konnte dieser Befund nicht bestätigt werden[4],[5]).

Von den bekannten Atmungsfermenten ist das Cytochromsystem in der Zelle durch Spektroskopie leicht nachweisbar. Auf diese Weise läßt sich der Mechanismus der Atmungsfermentkette und seine Strahlenempfindlichkeit gut beobachten. Wir untersuchten Bäckerhefe und den gegen Strahlen sehr empfindlichen E. coli-Stamm B. Mit dem Handspektroskop beobachteten wir die Absorption von reduziertem Cytochrom a, b und c. Das absolute Maß an reduziertem Cytochrom gab uns bei Hefe die Intensität der α-Bande (550 mμ) des Ferrocytochroms c. E. coli besitzt kein Cytochrom c[6]), wir bestimmten hierbei die Intensität der Banden a_1 (630 mμ) und b_α (563 mμ). Gemessen wurde diese auf photoelektrischem Wege, es wurde die Lichtabsorption einer O_2-durchströmten Zellsuspension mit einer N_2-durchströmten bei verschiedener Wellenlänge durch eine empfindliche Photozelle verglichen [Einzelheiten bei [2])].

Um eine oxydierende Wirkung der Bestrahlung auf das Cytochrom der Zelle erkennen zu können, senkten wir den Stoffwechsel der Zellen und so auch die Geschwindigkeit der Cytochromreduktion durch Eiskühlung (bei E. coli) und durch gleichzeitige Narkose mit 0,82 m Äthylurethan (bei Hefe). Die Atmung war bei Hefe etwa 2000 mal kleiner als zuvor, die Umsatzzahl (φ) des Cytochromsystems der Hefe betrug in Unterkühlung und Narkose 0,11, bei E. coli bei 0° 0,03.

Die Intensität der Bande 550 mμ bzw. 563 mμ wurde dann vor und nach einer Bestrahlung mit 10000 bis 40000 r gemessen (150 kV, ungefiltert, Dosisleistung 0,5 bis $2{,}0 \cdot 10^3$ r/min). Bei Bäckerhefe wie bei E. coli fand sich keine deutliche Veränderung der Bandenintensität; bei den verschiedenen Versuchen zeigte sich lediglich, daß die Werte nach der Bestrahlung stärker um den Mittelwert streuten als die der unbestrahlten Zellsuspensionen. Der stabile Zustand der Atmungsfermente in vorwiegend reduziertem Zustand, der in einer Zellsuspension ohne O_2-Durchlüftung vorliegt, wird also durch eine Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen nicht geändert.

Narkotisiert man eine 8%ige Suspension von E. coli mit 0,41 m Äthylurethan bei 0°, so werden die reduzierenden Fermente völlig gehemmt; Cytochrom b in reduzierter Form wird auch bei ruhigstehender Suspension langsam in einigen Stunden oxydiert. Diesen langsamen Oxydationsvorgang prüften wir auf seine Strahlenempfindlichkeit. Er wird durch eine Röntgendosis bis zu 30000 r jedoch weder beschleunigt noch verlangsamt. Der Elektronentransport in der Atmungskette wird nach diesen Ergebnissen durch eine Bestrahlung nicht gestört. Die Annahme von LASER[5]), daß eine Röntgenbestrahlung eine Störung in der Atmungsfermentkette hervorruft, wird dadurch unwahrscheinlich. LASER erschließt eine solche Störung aus dem gleichsinnigen Verhalten von Sauerstoffmangel und der Einwirkung von Atmungsgiften bei Sarcina lutea: Unter beiden Bedingungen wird die Zelle gegen eine Röntgenbestrahlung unempfindlicher. Die Strahlenschutzwirkung der Atmungsgifte muß jedoch nach unseren Ergebnissen auf eine andere Weise erklärt werden.

Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Radiologisches Institut der Universität, Freiburg i. Br., und Biophysikalische Abteilung des Heiligenberg-Institutes, Heiligenberg, Baden (Leiter: Prof. Dr. H. LANGENDORFF).
U. HAGEN.

Eingegangen am 12. Februar 1955.

[1]) BARRON, E. S. G., u. V. FLOOD: Arch. of Biochem. a. Biophysics **41**, 203 (1952).
[2]) HAGEN, U.: Z. Naturforsch. (im Druck).
[3]) BARRON, E. S. G., B. GASVODA u. V. FLOOD: Biol. Bull. Mar. Biol. Labor. Wood's Hole **97**, 51, 144 (1949). – BARRON, E. S. G., u. L. SEKI: J. Gen. Physiol. **35**, 865 (1952).
[4]) BOELL, E. J.: J. Cellul. a. Comp. Physiol. **39**, Suppl. 2, 19. (1952). – BILLEN, D., G. E. STAPLETON u. A. HOLLAENDER: J. Bacter. **65**, 131 (1953). – LE MAY, M.: Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. **77**, 337 (1951).
[5]) LASER, H.: Nature [London] **174**, 753 (1954).
[6]) KEILIN, D., u. C. H. HARPLEY: Biochemic. J. **35**, 688 (1941).

Eine neue Methode zur Lokalisierung von Mikroelektroden.

Die in den letzten Jahren entwickelten Mikroableitungen von einzelnen Neuronen des Zentralnervensystems[1],[2],[5]) haben eine Reihe neuer physiologischer Befunde gebracht, doch blieb die genaue Lokalisation der Elektrodenspitze ein noch ungelöstes Problem. Das anatomisch-histologische Korrelat der Einzelableitungen kann erst dann mit Erfolg bearbeitet werden, wenn man die Nervenzelle, von der die Ableitung stammt, exakt bestimmen kann. MORUZZI und Mitarbeiter[2],[3]) haben die Lage der von ihnen benutzten feinen Drahtelektroden durch kleine Elektrolyseherde markiert, die aber nur eine sehr grobe Lokalisation erlauben. Eine Feststellung der abgeleiteten Nervenzellen ist damit nicht möglich. Dasselbe gilt für die Eisenreaktion mit Berliner Blau[4]). Diese Methoden sind auch nicht für Mikrokapillaren verwendbar. Da sich bei Mikroelektrodenuntersuchungen im optischen Cortex[5]) verschiedene Reaktionstypen von Neuronen ergaben, deren genaue Art- und Lagebestimmung dringend erforderlich ist, haben wir eine Methode entwickelt, die es erlaubt, auch feinste Spitzen von Mikrokapillaren im Gewebe zu lokalisieren.

Unsere Methode benutzt Mikrokapillaren in der von LING und GERARD[6]) angegebenen Form. Die Pyrexkapillaren werden statt mit der üblichen 3 M Kaliumchloridlösung mit einer *Silbernitrat* enthaltenden Elektrolytlösung beschickt. Nach erfolgter Füllung entsprechend dem von TASAKI und Mitarbeitern[7]) entwickelten Verfahren *wird das obere Ende der Elektrode durch Einschmelzen eines dünnen Wolframdrahtes*, welcher in die Elektrolytlösung taucht, *druckdicht verschlossen*. Wolframdraht läßt sich spannungsfrei in Pyrexglas einschmelzen. Es ist darauf zu achten, daß die beim Einschmelzen verbleibenden Luftblasen möglichst klein gehalten werden. Das herausragende Drahtende wird über eine NaCl-Agarbrücke mit dem Eingang des Verstärkers verbunden, die Elektrode wie üblich am Halter eines Mikromanipulators befestigt. Der Halter ist mit einem kabelschuhartig gebogenen *Platindraht* versehen, welcher über den Schaft der Elektrode greift. *Dieser Platindraht wird* nach Beendigung der Ableitung durch Gleichstrom *aus einem Akkumulator auf Rotglut erhitzt*. Die bei der Erhitzung im Inneren der Elektrode auftretenden Drucke reichen hin, um aus sehr feinen, d. h. zur intrazellulären Ableitung geeigneten Elektrodenspitzen von weniger als 1 μ Außendurchmesser die im Inneren befindliche Silbernitratlösung austreten zu lassen. Die Elektroden werden vor Gebrauch in Paraffinöl getestet[8]), wobei festgestellt wird, welche

Stromstärke und Zeit es erfordert, um einen *Tropfen von* 30 μ *Durchmesser austreten zu lassen*. Im Versuch werden die Elektroden wie üblich verwendet. Nach Registrierung der Tätigkeit einer gefundenen Einheit wird die Position der Elektrodenspitze durch einfache Betätigung des Schalters der Heizeinrichtung markiert. Die austretenden Silberionen bilden im Gewebe Chlor- und Eiweißkomplexverbindungen, die im histologischen Schnitt mit Hilfe der üblichen Silberentwicklungsmethoden nachgewiesen werden können. Dieselben Lokalisationsergebnisse können auch mit Bleinitrat, das im Gewebe als $PbCl_2$ ausfällt und nach dem Schneiden mit Ammoniumsulfid in braunschwarzes Bleisulfid verwandelt wird, erhalten werden.

Selbstverständlich sind mit der angegebenen Methode nur Aktionspotentialableitungen, nicht hingegen einwandfreie Bestimmungen von Ruhepotentialen möglich. Extrazellulär registrierte Aktionspotentiale aktiver Neurone des Cortex haben sich mit den verwendeten Elektroden bis zu 20 min unverändert festhalten lassen, so daß die sicher vorhandene Abdiffusion der Elektrolytlösung aus der Elektrodenspitze, die für Kaliumchlorid nachgewiesen ist[9]), zumindest bei extrazellulärer Ableitung keine ernstliche Störung bedeutet. Versuche zur weiteren Verbesserung der Methode sind im Gange.

Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Dr. O. Creutzfeldt und Dr. G. Baumgartner, Freiburg i. Br., danke ich für ihre Mithilfe beim experimentellen Teil dieser Arbeiten.

Abteilung für Klinische Neurophysiologie der Universität, Freiburg i. Br.

H. J. Lehmann.

Eingegangen am 16. Februar 1955.

[1]) Brock, L. G., J. S. Coombs u. J. P. Eccles: J. of Physiol. **117**, 431 (1952). – Choh-Luh Li, u. H. Jasper: J. of Physiol. **121**, 117 (1953).
[2]) Moruzzi, G.: Electroencephalogr. Clin. Neurophysiol. Suppl. **4**, 221 (1953).
[3]) Mollica, A., u. G. F. Rossi: Arch. di Fisiol. **53**, 233 (1953).
[4]) Hess, W. R.: Die Methodik der lokalisierten Reizung und Ausschaltung subcorticaler Hirnabschnitte. Leipzig: Georg Thieme 1932.
[5]) Jung, R.: Electroencephalogr. Clin. Neurophysiol. Suppl. **4**, 57 (1953). – Jung, R., R. v. Baumgarten u. G. Baumgartner: Arch. f. Psychiatr. u. Z. Neur. **189**, 521 (1952).
[6]) Ling, G., u. R. W. Gerard: J. Cellul. a. Comp. Physiol. **34**, 383 (1949).
[7]) Tasaki, I., E. H. Polley u. F. Orrego: J. of Neurophysiol. **17**, 454 (1954).
[8]) Falk u. R. W. Gerard: J. Cellul. a. Comp. Physiol. **43**, 393 (1954).
[9]) Nastuk, W. L., u. A. L. Hodgkin: J. Cellul. a. Comp. Physiol. **35**, 39 (1950).

Zur Frage der Übertragung sozialer Wirkstoffe bei Termiten.

Bei den Termiten *Kalotermes flavicollis* Fabr.[1]),[2]) und *Zootermopsis angusticollis* (Hagen)[3]) verhindern die in einer Kolonie vorhandenen Geschlechtstiere die Entstehung von Ersatzgeschlechtstieren aus Larven und Nymphen. Von den Geschlechtstieren geht also eine Hemmwirkung aus, welche bei kompetenten Larven[2]) die Umwandlung zu Ersatzgeschlechtstieren verhindert. Bei *Kalotermes* ist diese Hemmwirkung nur dann nachweisbar, wenn beide Geschlechter vorhanden sind. Ist nur ein Geschlecht vorhanden, so entstehen männliche und weibliche Ersatzgeschlechtstiere[2]). Extraktverfütterungsversuche bei *Zootermopsis*[3]) und Gitterversuche bei *Kalotermes*[2]) haben gezeigt, daß für die von den Geschlechtstieren ausgehende Hemmwirkung mit größter Wahrscheinlichkeit stoffliche Faktoren verantwortlich sind, die von den umwandlungsfähigen Larven oral aufgenommen werden, daß es sich also dabei um soziale Wirkstoffe handelt, die in der Termitenkolonie von Tier zu Tier übertragen werden.

Zur Aufklärung der Frage der Übertragung dieser Geschlechtstierhemmstoffe wurden kürzlich weitere Versuche angestellt. Funktionelle primäre Weibchen der Art *Kalotermes flavicollis* wurden zwischen zwei Kolonien derart in ein Gitter eingespannt, daß der Kopf und der Prothorax der einen, der hintere Teil des Thorax und das Abdomen der anderen Kolonie ausgesetzt waren. Da eine Hemmwirkung von Weibchen allein nicht erwartet werden kann, wurde in eine der beiden Kolonien ein funktionelles primäres Männchen zugesetzt. In den meisten Fällen wurden die eingespannten Weibchen schon in den ersten Tagen gefressen. Bei zwei Versuchen jedoch blieben sie während 16 (Versuch E) bzw. 27 Tagen (Versuch B) am Leben. Sie wurden in diesen Fällen von beiden Seiten her als Geschlechtstiere erkannt (die Larven „zittern" bei der Begegnung). Sie wurden auch von den Larven gefüttert, und sie legten noch einige Eier ab. Die Versuchskolonien wurden täglich auf entstandene Ersatzgeschlechtstiere kontrolliert, und diese wurden immer entfernt, so daß sie ihrerseits das Versuchsergebnis nicht beeinflussen konnten. Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Da bei Ausfallen von Geschlechtstieren die ersten Ersatzgeschlechtstiere frühestens nach 6 Tagen auftreten[2]), konnte auch der 16 Tage dauernde Versuch bis zum 21. Tag ausgewertet werden.

Tabelle 1.

Versuchsgruppe	Zusammensetzung	Larven gestorben	Nach 21 Tagen neu entstandene Ersatzgeschlechtstiere		
			♂	♀	total
Kontrolle I	30 Larven	2	4	3	7
Kontrolle II	30 Larven	0	3	5	8
B_1	30 Larven + Kopf ♀	3	7	3	11*
E_1	30 Larven + Abdomen ♀	2	7	1	8
E_2	30 Larven + Kopf ♀ + ♂	2	9	6	15
B_2	30 Larven + Abdomen ♀ + ♂	1	0	0	0

*) Bei einem Ersatzgeschlechtstier konnte das Geschlecht nicht mehr festgestellt werden, da der Hinterleib abgefressen war.

Das Ergebnis bestätigt den früheren Befund, daß die Wahrnehmung der beiden Geschlechtstiere durch die Larven keinen Einfluß auf die Produktion von Ersatzgeschlechtstieren hat (E 2), daß also von den Geschlechtstieren stoffliche Hemmfaktoren abgegeben werden müssen, welche jedoch nur dann wirken, wenn beide Geschlechter gleichzeitig vorhanden sind. Der Vorderteil des Weibchens hat in keinem Falle eine Wirkung. Dagegen genügt der Hinterteil bei Gegenwart eines Männchens (B_2) zur vollständigen Verhinderung der Entstehung von Ersatzgeschlechtstieren. Der Wirkstoff muß also durch den hinteren Teil des Thorax oder durch das Abdomen abgegeben werden.

Unter Berücksichtigung der Extraktverfütterungsversuche von Light bei *Zootermopsis*[3]), bei welchen Kopf-Brust-Extrakte von Geschlechtstieren eine starke, Darmextrakte eine schwächere und Abdomenwandextrakte keine Hemmwirkung hatten, läßt sich vermuten, daß der Wirkstoff im Kopf oder im Thorax produziert und durch den Darm nach außen abgegeben wird.

Der Versuch zeigt außerdem, daß Männchen und Weibchen verschiedene Wirkstoffe abgeben, die aber nur zusammen wirken können; denn wenn nur ein Geschlecht — angeregt durch die Anwesenheit des Geschlechtspartners — einen Wirkstoff abgeben würde, so müßte auch in einem der Versuche E_1 oder E_2 eine Hemmwirkung aufgetreten sein, da sich die Geschlechtspartner in diesen Versuchen gegenseitig wahrnehmen konnten.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds durchgeführt.

Abteilung für Zoophysiologie, Zoologisches Institut der Universität, Bern.

Martin Lüscher.

Eingegangen am 21. März 1955.

[1]) Grassé, P. P., u. Ch. Noirot: C. R. Acad. Sci. Paris **223**, 869 (1946).
[2]) Lüscher, M.: Z. vergl. Physiol. **34**, 123 (1952).
[3]) Light, S. F.: Univ. Calif. Publ. Zool. **43**, 413 (1944).

Über den Netzbau der Larve von *Hydropsyche angustipennis* Curt.

Die Larven der *Hydropsyche*-Arten (Trichoptera) bauen auffallend regelmäßige Netze, die in einen aus Fremdmaterial gefertigten Rahmen oder eine natürliche Lücke eingewoben werden. Die Bildung solcher Netze konnte bei *Hydropsyche angustipennis* beobachtet werden. Die Führung des am Labium austretenden Fadens ist aus Fig. 1a—d ersichtlich. In den Rahmen wird zunächst Faden 1 nach der in Fig. 1a angedeuteten Weise eingebaut. Faden 2 wird von der gegenüber-

liegenden Seite herübergezogen, an den ersten Faden angeheftet und dann im rechten Winkel dazu zum Netzrahmen hinübergespannt (Fig. 1a). Faden 3 verläuft parallel zum

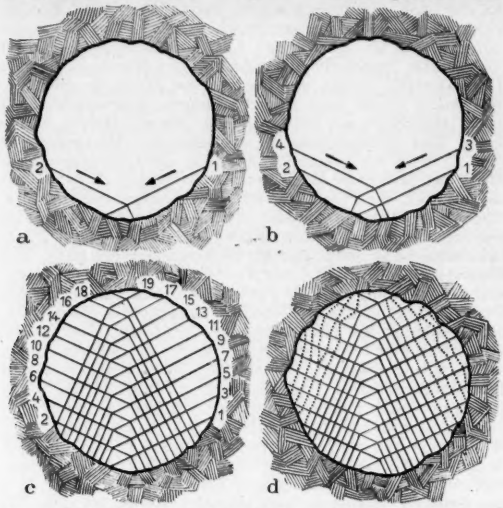


Fig. 1. *Hydropsyche angustipennis* Curt. Schemata verschiedener Stadien der Netzbildung (Erklärung im Text).

1. Faden und wird nach Anheften an Faden 2 ebenfalls zum Netzrahmen hin abgewinkelt (Fig. 1b). Mit Faden 4 wird entsprechend verfahren (Fig. 1b) usf. Die Fäden des Maschenwerks werden also von unten nach oben in der in Fig. 1c angegebenen Reihenfolge gezogen.

Schon die beiden ersten Fäden zeigen das Prinzip der Netzbildung. Alle zu dem 1. bzw. 2. Faden bis zu ihrem gegenseitigen Treffpunkt parallelen Fäden stellen die eine Lage von Fäden dar (A), alle hinter den jeweiligen Treffpunkten senkrecht abgewinkelten Fäden die andere Lage (B). Alle B-Fäden liegen *auf* den A-Fäden. Die Abwinklungspunkte schließen zwischen sich eine das Netz vertikal durchziehende Zone nicht rechteckiger Maschen ein, von der die Reihen rechteckiger Maschen beiderseits schräg aufwärts ausgehen. Die in Fig. 1c noch maschenfrei dargestellten Netzteile werden durch mehr oder weniger senkrecht zu den dort schon vorhandenen Fäden verlaufende Fadenauflagen vervollständigt (punktierte Linien in Fig. 1d).

Die Spinnhandlung muß so geregelt sein, daß die gleichmäßigen, aber verschiedenen Abstände der A-Fäden einerseits und der B-Fäden andererseits sowie die gleichmäßige Abwinkelung sichergestellt sind.

Bisherige Literaturangaben über die Netze erwecken den Eindruck, als sei die Netzfläche durch geradlinig das ganze Netz durchziehende, senkrecht zueinander angeordnete Fäden gebildet, die quadratische Maschen zwischen sich freilassen[1]). Lediglich Alm[2]) macht auf die doch komplizierter liegenden Verhältnisse aufmerksam; er sagt indessen, die Maschenreihen wichen vom unteren Teil des Netzes nach zwei Seitenrichtungen auseinander.

Die weitere Analyse der Spinnhandlung bei der genannten Art und ein Vergleich verschiedener Arten untereinander sind in Angriff genommen.

Zoologisches Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen.

W. Sattler.

Eingegangen am 2. März 1955.

[1]) Wesenberg-Lund, C.: Int. Rev. Hydrobiol., Suppl., Ser. 3 zu Bd. 4, 1 (1911a). — Popowa, A. N.: Z. wiss. Insekt. biol. 22, 147 (1927). — Wesenberg-Lund, C.: Biologie der Süßwasserinsekten, S. 203. Berlin u. Wien: Springer (1943).

[2]) Alm, G.: Int. Rev. Hydrobiol. 14, 233 (1926).

Besprechungen.

Woker, Gertrud: Die Chemie der natürlichen Alkaloide mit besonderer Berücksichtigung ihrer Biogenese. 1. Hälfte. Stuttgart: Ferdinand Enke 1953. 448 S. DM 78.— geh.

Das vorliegende Buch von G. Woker beansprucht insofern ein besonderes Interesse, weil hier meines Wissens zum ersten Male ein großangelegter Versuch unternommen wurde, die Chemie der Alkaloide nicht nach ihren chemischen Aufbauprinzipien abzuhandeln, sondern nach genetischen Gesichtspunkten. Die Schwierigkeit eines derartigen Unterfangens liegt darin, daß man bis heute über keine auch nur annähernd gesicherten Beweise der Alkaloidbildung verfügt. Wohl sind zahlreiche Theorien aufgestellt worden, aber in keinem Falle ist es gelungen, diese im physiologischen Versuch an der Pflanze beweiskräftig zu unterbauen. Auf Grund der Arbeiten von K. Mothes und anderer Forscher steht lediglich fest, daß die Alkaloidbildung vornehmlich in der Wurzel erfolgt und daß es nicht möglich ist, alkaloidführende Pflanzen durch Züchtung vollkommen alkaloidfrei zu erhalten. Die Alkaloidbildung steht also mit der Lebenstätigkeit der alkaloidführenden Pflanze in engem Zusammenhang. Jeder Versuch, nach genetischen Gesichtspunkten eine Chemie der natürlichen Alkaloide zu schreiben, muß sich daher auf spekulativen Bahnen bewegen. Dies trifft auch für die vorliegende Monographie zu. Während der Ausgangspunkt der Alkaloidbiogenese bisher in dem Aminosäurestoffwechsel gesucht wurde, geht Woker hier eigene Wege. Die dissimilatorische Bildung einer großen Zahl bekannter Alkaloide erfolgt nach ihr aus den Codehydrasen bzw. ihrer Nicotinsäureamidkomponente. An Hand einer großen Zahl von Formelskizzen erläutert die Verf. die Entstehungsmöglichkeiten des Cytisins, des Lupinins, des Sparteins und der diesen verwandten Alkaloide: Lupanin, Anagyrin usw. aus den Codehydrasen. Die Sparteinbildung nimmt danach ihren Ausgang von dem nach Amadori umgelagerten Monopiperidyl-N-Ribosid, die Cytisinbiogenese vom Ribonyl-Nipecolylamin, dessen Bildung über die Stufen: Nipecotinsäureamid, Nipecotinaldehydammoniak und Nipecotinaldehydimin zustande kommen soll. Außer diesen Leguminosenalkaloiden stehen nach der Verf. auch die Pfefferalkaloide Piperin und Chavicin, ferner die Arecaalkaloide, dann das Ricinin und die Tabakalkaloide in engem Zusammenhang mit der Codehydraseumwandlung. Das Nicotin schlägt nach ihr die Brücke zum β-Vinylchinuclidin bzw. β-Äthylchinuclidin, dessen Kombination mit der Chinchonin- bzw. Chininsäure zu den verschiedenen Chinaalkaloiden führt. Es würde den Rahmen einer Besprechung sprengen, wollte man auf alle spekulativen Gedankengänge der Verf. näher eingehen. Nur eines muß gesagt werden, daß es dem Benutzer des Buches nicht leicht fallen wird, ihnen vorbehaltlos zu folgen. Die Alkaloidbildung beschränkt sich nach Woker jedoch nicht nur auf Umwandlungsprodukte der Codehydrasen, im Bedarfsfalle werden auch andere Fermentsysteme zu Hilfe genommen, z. B. die Katalase, die Peroxydase und sogar das gelbe Atmungsferment. Außer den von der Codehydrase sich ableitenden Alkaloiden befassen sich weitere Kapitel mit dem Glykokollbetain und diesem analog konstituierten Verbindungen. Ein besonderer Abschnitt behandelt die Alkaloide mit α-ständiger Seitenkette. Hierher gehören die Coniumalkaloide, die über ihre Derivate mit hydroxylierter Seitenkette zu den Alkaloiden der Granatbaumrinde überleiten. In engster Beziehung zu diesen stehen die Alkaloide der Tropangruppe. An diese schließen sich überraschenderweise die Alkaloide mit Steroidringgerüst an, wie die Veratrum- und die Solanaceenalkaloide. Offensichtlich nur aus dem Grund, weil einige dieser Steroidalkaloide, nämlich das Solanin und seine Abkömmlinge ebenfalls wie die Tropanalkaloide in Solanaceen vorkommen. Die willkürliche Einteilung erschwert die Übersicht des Buches.

So lobenswert die Absicht der Verf. ist, abweichend von der bisherigen Gepflogenheit die Chemie der Alkaloide bevorzugt unter dem Gesichtspunkt biogenetischer Zusammenhänge zu betrachten, so darf dieses Bestreben jedoch nicht dazu führen, den Stoff willkürlich auseinanderzureißen.

Bei aller Anerkennung der beachtlichen Arbeitsleistung, der sich die Verf. unterzogen hat, kann das Werk nur mit Vorbehalt empfohlen werden.

Bei der Fülle des Gebotenen ist es entschuldbar, wenn zahlreiche Autorennamen verzerrt wiedergegeben sind und auch die neuere Literatur wenig berücksichtigt wurde.

KARL WINTERFELD (Bonn).

Chymia. Annual Studies in the History of Chemistry. Henry M. Leicester, Editor in Chief. Philadelphia: University of Pennsylvania Press 1953. Vol. 4, VIII + 217 S. $ 4.50.

Der vorliegende Band 4 der „Chymia" präsentiert sich — gleich seinen 3 Vorgängern von 1948—1950 — in mustergültiger Ausstattung auf Glanzpapier. Dies ist sehr erfreulich; doch weniger erfreulich ist das verspätete Erscheinen des Bandes und die Ursachen dafür, nämlich das Fehlen materieller Mittel. Ist es denkbar, daß im Wirkungsraum der Unesco das einzigartige und einzige Organ für *internationale* chemische Geschichtsforschung aus so prosaischen Gründen vorzeitig seine Existenz unterbricht?

Auch der 4. Band der „Chymia" steht ganz im Dienste der internationalen geistigen Verbundenheit; die Autoren sind Amerikaner, Holländer, Irländer, Deutsche — neben Englisch sind unter den 10 Beiträgen auf 200 Druckseiten auch zwei deutschsprachige, und über ein Dutzend Illustrationen schmücken das Werk. Inhaltlich breitet sich ein Zeit- und Kulturpanorama aus, beginnend mit der orientalischen Astrologie und Alchemie (R. J. FORBES, GANZENMÜLLER), fortschreitend zu der (von W. PRANDTL sehr gründlich dargestellten) Vorgeschichte des Meissner Porzellans, zu der aufschlußreichen Abhandlung (von D. J. DUVEEN) über LAVOISIERS Gattin-Mitarbeiterin und ihre kurze Ehe (1805 bis 1809) mit dem berühmten Grafen RUMFORD, zu BENJ. RUSH, berühmt als Arzt und erster Chemieprofessor (1761—1789) an der Medizinschule der Pennsylvania-Universität, weiter zu CHARLES CALDWELL (gest. 1853, Physiologieprofessor an der Pennsylvania-Universität), der einer der erbittersten Streiter gegen LIEBIGS Tierchemie war. Eine eingehende Charakterstudie (30 Seiten, von CLARA DE MILT) stellt AUG. LAURENT (1807—1853) als den „Founder of modern organic Chemistry" hin (? P. W.); ein Artikel (von DESM. REILLY) schildert die sympathische Persönlichkeit des irischen Chemikers MAXW. SIMPSON (1815—1902, Schüler von H. KOLBE-Marburg und BUNSEN in Heidelberg), der durch seine Synthesen, besonders der Bernsteinsäure (1860), in die Chemiegeschichte eingegangen ist. Den Abschluß bildet ein Artikel über die Vorbildung der Chemieprofessoren in den Pharmazieschulen der USA. um die Jahrhundertwende; hier begegnen wir auch einigen Doktoren der Münchener BAEYER-Schule (z. B. J. NEF, M. GOMBERG), die nachher als namhafte Chemiker hervortraten. Ein sorgfältiges Namensregister zu Band 3 und 4 (S. 201—217) schließt das Werk ab. Überhaupt sind Sorgfalt, Sachkenntnis und liebevolle Versenkung in ihre Probleme charakteristisch für die Autoren wie für die Redaktion.

Der Ref. wünscht der „Chymia" ein langes, nützliches und *sorgenfreies* Dasein, zumal sie im reichsten Lande der Welt beheimatet ist: dieses große Land hat durch Forschung und Anwendung die chemische *Wissenschaft* gewaltig gefördert, es möge auch die *Geschichte* dieser Wissenschaft generös fördern, denn — so lehrt Goethe — „die Geschichte der Wissenschaft ist die Wissenschaft selbst".

P. WALDEN (Tübingen).

Lederer, E., and M. Lederer: Chromatography, a Review of Principles and Applications. Amsterdam-Houston-London-New York: Elsevier Publishing Comp. 1953. 460 S., 288 Fig. u. 124 Tab. s. 60.—.

Es steht außer Zweifel, daß die Biochemie ihre schnelle Entwicklung der letzten Jahre in hohem Maße der Anwendung der chromatographischen Verfahren zu verdanken hat. Der Hauptwert dieser Verfahren liegt in der Fähigkeit zur Auftrennung von Gemischen einander sehr ähnlicher oder nahe verwandter Verbindungen begründet. Die erfolgreichen präparativen Arbeiten im Bereiche der Carotinoide und Steroide sowie die Konstitutionsaufklärung und die Erforschung von Stoffwechselprozessen im Gebiete der Eiweißstoffe, der Kohlenhydrate und der Nucleinsäuren wären ohne sie nicht möglich gewesen. Die Chromatographie unterscheidet sich von anderen Trennungsverfahren des Laboratoriums durch die Variationsbreite ihrer Techniken, von denen jede einzelne wieder die Verwendung von zahlreichen Adsorbentien und Lösungsmitteln gestattet. Sie hat in den letzten zwei Jahrzehnten eine beträchtliche Ausgestaltung erfahren und einen ins Unübersehbare angewachsenen Anwendungsbereich gefunden, so daß eine zusammenfassende Darstellung unter Berücksichtigung aller chromatographischen Arbeiten praktisch undurchführbar ist. Die beiden LEDERER haben es sich zum Ziel gesetzt, angesichts des reichhaltigen Materials dem im Laboratorium Tätigen ein Buch in die Hand zu geben, in welchem er die für seine spezielle Aufgabe geeignete Methode nebst Hinweisen auf entsprechende Originalarbeiten finden kann. Das Unternehmen ist wohlgelungen. Im ersten Teil (100 S.) wird ein Überblick über die chromatographischen Methoden, welche in den letzten 10 bis 12 Jahren entwickelt worden sind, gegeben. Die Verf. unterscheiden zwischen drei Typen der Chromatographie, nämlich Adsorptionschromatographie, Ionenaustauschchromatographie und Verteilungschromatographie (einschließlich Papierchromatographie), und behandeln diese in getrennten Abschnitten, wobei sie betonen, daß die Scheidung für viele Fälle als willkürlich zu betrachten ist, da häufig nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann, welche Kräfte den Trennungsprozeß bewirken. Die Theorie wird nur so weit berücksichtigt, wie sie für die Laboratoriumspraxis von Nutzen ist. Unter den Ionenaustauschern und chromatographischen Papieren vermißt man die deutschen Fabrikate. Nach diesem ersten methodischen Teil werden im zweiten und dritten (jeder 170 S.) die Auftrennungen der organischen und anorganischen Stoffklassen behandelt. Den Schluß bildet die wertvolle, nach Autoren geordnete Zusammenstellung der im Text zitierten 2000 Literaturstellen, in der auch das deutsche Schrifttum berücksichtigt worden ist. Das mit zahlreichen Tabellen und Abbildungen versehene, tadellos ausgestattete Buch wird ein wertvoller Helfer im Laboratorium sein.

H. HELLMANN (Tübingen).

Physiologische Chemie. Ein Lehr- und Handbuch für Ärzte, Biologen und Chemiker. Hervorgegangen aus dem Lehrbuch der Physiologischen Chemie von OLOF HAMMARSTEN. Bd. I: Die Stoffe. — Bd. II, 1. Teil: Der Stoffwechsel. Hrsg. von B. FLASCHENTRÄGER (Alexandria) und E. LEHNARTZ (Münster i. Westf.). Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1951 (Bd. I) und 1954 (Bd. II, Teil 1). Bd. I: VIII, 1600 S. mit 93 Abb. DM 198.— Bd. II, Teil 1: XII, 1717 S. mit 62 Abb. DM 198.—.

Nach dem 1951 erschienenen ersten Bande der „Physiologischen Chemie" liegt nun, rund 3 Jahre später, der *erste Teil des zweiten Bandes* vor, wobei die mehr als 1700 Seiten dieses Teils in zwei Bandteile (a und b) aufgeteilt sind. Während im 1. Band die *Stoffe* behandelt wurden, ist der 2. Band dem *Stoffwechsel* gewidmet und in die Abschnitte „Physiologische Chemie der Lebensvorgänge und Organe", „Gesamtstoffwechsel und Ernährung" und „Vergleichende Physiologische Chemie" gegliedert. Davon ist naturgemäß der erstgenannte Abschnitt der weitaus umfangreichste, so daß er in dem nun erschienenen *ersten Teil des 2. Bandes* noch nicht voll enthalten ist. Dieser erste Teil des 2. Bandes umfaßt mit den Bandteilen a und b drei große Kapitel des Stoffwechsels: I. Aufbereitung und Transport, II. Stoffwechsel ohne wesentliche Wärmetönung, III. Intermediärer Stoffwechsel.

Kompetenteste Fachleute des In- und Auslandes behandeln in diesen drei Kapiteln (17 Unterabschnitte) die einzelnen Sachgebiete. FLASCHENTRÄGER (Alexandria) selbst hat zusammen mit KRZYWANNEK † (Berlin) das Thema „*Biochemie der Verdauung*" übernommen, dem allein 198 Seiten gewidmet sind, während die „*Biochemie der Resorption*" von STRACK (Leipzig) abgehandelt wird. Das große Thema „*Blut*" ist in eine Reihe von Einzelthemen aufgeteilt: „*Blut als Ganzes*", „*Blutplasma und Blutserum*" sowie der anhängende Abschnitt über die „*Lymphe und verwandte Flüssigkeiten*" entstammen der Feder HINSBERGS (Düsseldorf), der auch über „*Die geformten Bestandteile des Blutes*" zusammen mit BERENDT (Mölln/Lauenburg) berichtet. Für den Abschnitt „*Blutgerinnung*" wurde der schwedische Physiologische Chemiker JORPES (Stockholm) gewonnen, die Abschnitte über „*Atmungsfunktion*" und „*Säure-Basengleichgewicht*" des Blutes stammen von FELIX (Frankfurt). Das Kapitel über den „*Stoffwechsel ohne wesentliche Wärmetönung*" [(*Wasser-* und *Mineralstoffwechsel* von E. SCHÜTTE (Berlin), *Knochengewebe und Verkalkung* von FR. HOLTZ (Halle) und E. SCHÜTTE (Berlin)] leitet über zum „*Intermediären Stoffwechsel*", von welchem der Bandteil a die beiden ersten Abschnitte bringt: *Kohlenhydratstoffwechsel*

BREUSCH, Istanbul) und *Fettstoffwechsel* (LANG, Mainz). Im Bandteil b wird der gesamte übrige intermediäre Stoffwechsel abgehandelt, aufgeteilt in weitere 8 Abschnitte: Stoffwechsel der *Phosphatide* (STARY, Istanbul), des *Cholesterins* und der *Steroidhormone* (STAUDINGER und STOECK, Mannheim), der *Eiweißkörper* und *Aminosäuren* (WISS, Tübingen) und der *Porphyrine* (SIEDEL, Frankfurt a. M.). Es folgen die Abschnitte über *oxydativen Endabbau* (MARTIUS, Würzburg), über die *chemischen Leistungen der morphologischen Zellelemente* (LANG und SIEBERT, Mainz), über die *Reaktion der Zellen und Gewebe* (NETTER, Kiel, und LEUTHARDT, Zürich) und schließlich über den Stoffwechsel der *Purine* und *Pyrimidine* (ZIPF, München).

Die Qualität der einzelnen Beiträge ist durchweg hervorragend; sie entspricht ganz der Zielsetzung des Werkes, zugleich Hand- und Lehrbuch zu sein. Besonders anzuerkennen ist die gut gelungene gegenseitige Abstimmung der von verschiedenen Autoren verfaßten, sachlich sich berührenden Abschnitte; Überschneidungen und Wiederholungen kommen praktisch nicht vor. Das hohe Niveau des Werkes wird durch eine enorme Zahl sorgfältig redigierter Literaturzitate unterstrichen. Dabei verdienen besondere Erwähnung die umfangreichen Register, die sich am Ende des Bandteiles b befinden. Das Autorenverzeichnis umfaßt nicht weniger als 304 Seiten, das Sachregister erstreckt sich über 154 Seiten. Der Umfang des Autorenregisters erklärt sich dadurch, daß bei den Autorennamen auch jeweils die Überschriften der zitierten Arbeiten bzw. stichwortartige Kennzeichnungen des Sachverhaltes der betreffenden Publikationen gegeben werden — eine zwar platzverschlingende, für den Leser aber überaus nützliche Maßnahme.

Bei der Beurteilung des 2. Bandes der „Physiologischen Chemie" erscheint es zweckmäßig, rückblickend nochmals auf den *ersten* Band einzugehen, der nach einer noch von F. KNOPP verfaßten Einleitung die *physikalisch-chemischen Grundlagen biologischer Vorgänge* und in seinem Hauptteil die *anorganischen und organischen Bau-, Betriebs- und Schlackenstoffe* behandelt. Dieser Band war unter äußerst schwierigen Umständen entstanden: 1936 begonnen, während des Krieges praktisch fertiggestellt, gegen Kriegsende bis auf ein einziges Exemplar vernichtet, seit 1945 neu bearbeitet, mit unsäglichen Mühen in der Nachkriegszeit auf modernen Stand gebracht und 1951 endlich ausgeliefert. Als Folge dieser Entwicklung zeigte der 1. Band an einigen Stellen gewisse Schwächen, die vor allem davon herrührten, daß nicht alle Mitarbeiter ihre Beiträge den inzwischen erzielten Fortschritten der Forschung voll anpassen, veraltete Vorstellungen ausmerzen und neue Befunde und Erkenntnisse einfügen konnten. Man kann nun heute nach dreijährigem Gebrauch des 1. Bandes in zahlreichen Instituten und Laboratorien der verschiedensten chemischen und biologischen Richtungen die Probe aufs Exempel machen und die Frage nach der *Bewährung des 1. Bandes stellen.* Die Antwort ist einfach: Der 1. Band hat sich ohne Zweifel bestens bewährt. Zusammen mit dem jetzt hinzugetretenen Band 2 (1. Teil) liegt nunmehr ein „Lehr- und Handbuch" vor, welches unentbehrlich ist für alle, die sich rasch über ein physiologisch-chemisches Kapitel orientieren wollen, ganz besonders aber für diejenigen, welche mit Hilfe der zahlreichen und zuverlässigen Literaturangaben des Werkes einen rationellen Start zum Studium der Originalliteratur suchen.

Für die Bedürfnisse des *Studenten* besitzt das Fach „Physiologische Chemie" in Deutschland seit längerer Zeit ausgezeichnete Lehrbücher, z. B. diejenigen von LEHNARTZ, FELIX, EDLBACHER-LEUTHARDT. Dagegen hat das Fach seit mehr als 20 Jahren, d.h. seit dem Veralten des Lehrbuches von HAMMARSTEN, kein repräsentatives, größeres Hand- und Nachschlagebuch aufweisen können. Dieser Mangel hat sich immer wieder höchst störend bemerkbar gemacht, sowohl für die physiologischen Chemiker selbst als auch für die zahlreichen Interessenten aus anderen medizinischen oder naturwissenschaftlichen Fächern. Sehr wahrscheinlich hat das jahrzehntelange Fehlen eines derartigen Werkes auch dem Fach selbst geschadet, weil die bestehenden Unklarheiten über die stoffliche Begrenzung des Fachs dadurch sehr gefördert wurden. Bei einem so ausgesprochenen Grenzgebiet, wie es die Physiologische Chemie darstellt, ist das Vorhandensein eines allgemein als Basis anerkannten Handbuchs unerläßlich. Der 1951 erschienene 1. Band, der die „deskriptive Biochemie" der Stoffe enthält, befaßt sich vorwiegend mit Substanzen und Vorgängen, die auch in den Lehr- und Handbüchern der organischen, anorganischen und physikalischen Chemie eingehend behandelt werden. Der empfindlichste Teil der bisher bestehenden Lücke wird daher erst jetzt durch den 2. Band (1. Teil) geschlossen, da dieser die *Stoffwechselvorgänge*, d.h. die „dynamische Biochemie" bringt, welche als die eigentliche Domäne der Physiologischen Chemie angesehen werden.

Im ganzen gesehen vermittelt das Werk einen zuverlässigen und eindrucksvollen Querschnitt unseres derzeitigen Wissens auf dem Gebiete der Physiologischen Chemie. Ohne Zweifel haben die Herausgeber ihr Ziel, ein Standardwerk zu schaffen, voll erreicht. Es ist dringend zu wünschen, daß nun auch der 2. Teil des 2. Bandes baldigst erscheint, so daß dann das „Lehr- und Handbuch der Physiologischen Chemie" vollständig vorliegt.

G. WEITZEL (Gießen).

Buddenbrock, W. v.: Vergleichende Physiologie. Bd. II: Nervenphysiologie. Basel: Birkhäuser 1953. 396 S. u. 185 Abb. Gzl. sfr. 38.50; brosch. sfr. 34.30.

In deutscher Sprache existiert kein modernes Lehr- oder Handbuch der vergleichenden Physiologie; es ist daher sehr zu begrüßen, daß sich der Verf. entschlossen hat, seinen bewährten „Grundriß der vergleichenden Physiologie" völlig neu zu bearbeiten.

Der vorliegende Band II: Nervenphysiologie (Band I: Sinnesphysiologie und Band IV: Hormone sind in den letzten Jahren bereits erschienen) behandelt nach einem kurzen Kapitel über das „Nervensystem" der Protozoen auf 60 Seiten die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Nervenphysiologie der Metazoen. Der Hauptteil des Buches ist der Besprechung der speziellen Nervenphysiologie der einzelnen Tierstämme gewidmet. Jeder einzelne Abschnitt schließt mit einem reichhaltigen Literaturverzeichnis. Das vegetative Nervensystem ist, wie in der vorigen Auflage, aus Mangel an vergleichend-physiologischen Angaben nicht bearbeitet. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich, die Zahl der Abbildungen ist gegenüber der vorigen Auflage stark vermehrt.

Der spezielle Teil ist außerordentlich geschickt und gleichmäßig zusammengestellt. In klaren, leichtverständlichen Sätzen wird eine erstaunliche Fülle von Tatsachen vorgetragen; daneben wird auch immer wieder auf die großen Lücken unserer heutigen Kenntnisse hingewiesen. Allenthalben spürt man das kritische Bemühen des Verf., aus der Menge der experimentellen Befunde die gesicherten Ergebnisse hervorzuheben. Die Auswahl des Stoffes für ein derartiges Werk ist notwendigerweise subjektiv, und so scheint es dem Ref., daß der allgemeine Teil etwas zu kurz gekommen ist. Dort wird nur eine äußerst kurze Übersicht über den Stand unseres Wissens und Nichtwissens gegeben, der Leser wird nicht an die Probleme herangeführt, die die nervenphysiologische Forschung heute hauptsächlich beschäftigen. Zum Beispiel erfährt man über die elektrischen und chemischen Prozesse bei der Erregung des Nerven nur das Notdürftigste, der Begriff der lokalen Erregung wird nicht einmal erwähnt.

Trotzdem ist das Werk, im ganzen gesehen, eine erstaunliche Leistung. Für einen einzelnen Menschen ist es eine fast unlösbare Aufgabe, einen erschöpfenden Überblick über den modernen Stand eines so riesigen Forschungsgebietes zu geben, wie es die vergleichende Physiologie heute darstellt. In unserer Zeit des Spezialistentums ist der Verf. wie wohl kein zweiter berufen, dieses Wagnis zu unternehmen, und wir müssen ihm für seinen Mut dankbar sein. Auch die neue Auflage des Buches wird für jeden, der sich mit Fragen aus dem Gebiet der vergleichenden Physiologie beschäftigt, ein wichtiges Nachschlagewerk bleiben.

G. SCHNEIDER (Würzburg).

Ernst, A.: „Basis numbers" und Polyploidie und ihre Bedeutung für das Heterostylie-Problem. Archiv der Julius Klaus-Stiftung für Vererbungsforschung usw., Bd. 28, Heft 1/4, 1953. 158 S., 16 Textfig. u. 2 Doppeltafeln.

In der außerordentlich artenreichen Primelgattung, die von den Systematikern entsprechend in über 30 Sektionen unterteilt wird, kommen bekanntlich zweierlei Arten von Blüten vor: Bei den meisten Arten gibt es nämlich, und zwar im Häufigkeitsverhältnis 1:1, erbkonstante Individuen, bei denen der Narbenkopf auf einem langen Griffel etwa in der Mündung der Blumenkronenröhre steht, die Staubbeutel dagegen auf ganz kurzen Staubfäden der Mitte dieser Röhre angewachsen sind, und andererseits solche, bei denen die Staubbeutel dem oberen Ende der Röhre eingefügt sind, die Narbenköpfe sich dagegen auf kurzen Griffeln in deren Mitte

befinden. Man nennt diese Arten daher dimorph und heterostyl. Der Verf., dem die Biologie seit vielen Jahren sehr umfassende und erfolgreiche Forschungen über das Heterostylie-Problem bei den Primeln zu verdanken hat, geht in seiner neuen Arbeit durch Untersuchung von 82 Arten der Sektion Farinosae (wozu z. B. die in Gebirgen weit verbreitete Pr. farinosa gehört) vor allem der Frage nach, ob und welche Beziehungen etwa zwischen der Chromosomenzahl und der Heterostylie bestehen, nachdem er bereits früher den Blütendimorphismus bei 26 Arten der Sektion Candelabra und bei 6 Spezies der Floribundae zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht hatte. Wie bei über 50% der Candelabra-Arten fand er auch bei den Farinosae, wenn auch in viel geringerer Zahl (nur bei 11 der untersuchten Arten) neben Dimorphen, bei denen er je nach der gegenseitigen Stellung von Narbe und Antheren wie bei den Candelabra 3 Haupttypen der Blütenausbildung unterscheidet, auch, übrigens hochgradig selbstfertile, Monomorphe, in deren sämtlichen Blüten Narben und Staubbeutel ziemlich gleich hoch, nämlich, wie meist, etwa in Kronsaumhöhe oder bei einigen anderen in einem gewissen Abstand unter der Kronröhrenmündung stehen. Während sich aber in der Sektion Candelabra die meisten dimorphen Arten von monomorphen phylogenetisch ableiten lassen, weswegen diese letzteren als primär monomorph bezeichnet werden, verhält es sich nach dem Verf. bei den monomorphen Farinosae gerade umgekehrt; er nennt diese daher sekundär monomorph. Aber der phylogenetische Fortschritt primär Monomorpher zu dimorphen Arten und die Rückbildung von letzteren zu sekundär Monomorphen beruhe weder auf der Chromosomengrundzahl, die in der Primelgattung von 8 bis 13, bei den Farinosae jedoch nur zwischen 8, 9, 10 und 11 schwankt, noch auf der Zahl der Genome, also auf dem Polyploidiegrad (in der Sektion Farinosae fand der Verf. 8 tetraploide, 1 hexaploide und 5 oktoploide Arten) noch auf der sichtbaren Chromosomenstruktur. Sie ist vielmehr offenbar „in sehr viel einfacherer Weise" durch Genmutationen zustande gekommen. Der Verf. hält es dabei für sicher, daß diese phylogenetischen Umwandlungen noch immer in vollem Fluß sind.

H. Fitting (Bonn).

Troll, W.: Praktische Einführung in die Pflanzenmorphologie. I. Teil. Der vegetative Aufbau. Jena: VEB Gustav Fischer 1954. VII, 258 S. u. 239 Textfig. Geb. DM 15.60.

Es war ein sehr zeitgemäßer, glücklicher Gedanke des bekannten Mainzer Botanikers Wilhelm Troll, den einführenden Abschnitt in seine monumentale, mehrbändige „Vergleichende Morphologie der höheren Pflanzen", deren gesamte Bestände 1944 einem Luftangriff zum Opfer gefallen waren, nunmehr in erweiterter Fassung selbständig als morphologisches Praktikum vor allem für die Studierenden und die Lehrer der Biologie herauszugeben. Denn hierdurch wurde einem sehr fühlbaren Mangel im deutschen Schrifttum abgeholfen. Die Vorherrschaft, zu der die physiologische Forschungsrichtung während der letzten Jahrzehnte unbestreitbar gelangt ist, hat nämlich leider im deutschen botanischen, akademischen Unterricht mehr und mehr dazu geführt, daß die morphologischen Tatsachen und Probleme als weniger wichtig mehr oder minder beiseite geschoben werden. Dem wird im Anfängerunterricht unserer deutschen Hochschulen auch dadurch wesentlich Vorschub geleistet, daß, abgesehen von den allgemein üblichen Übungen im Bestimmen von Blütenpflanzen, wobei aber aus Zeitmangel selbst auf die elementarsten Fragen der Pflanzengestaltung nur ganz am Rande eingegangen werden kann, besondere morphologische Praktika, zum Teil auch wohl mangels gedruckter Anleitungen dafür, fast überall fehlen. Kein Wunder ist es infolgedessen, daß die Kenntnisse unserer Biologiestudierenden in der Pflanzenmorphologie und das Interesse daran in einem oft geradezu erschreckenden Ausmaß immer mehr verkümmern. Diesem Mißstand möchte der Verf. mit seiner „Praktischen Einführung" steuern. Sie verfolgt zugleich die sehr wichtige pädagogische Aufgabe, die Natur methodisch exakt beobachten zu lehren, eine Befähigung, die unsere akademische Jugend, namentlich soweit sie aus Städten stammt, erfahrungsgemäß von der Schule nicht mehr ausreichend auf die Hochschule mitzubringen pflegt.

Der vorliegende I. Teil beschäftigt sich an zahlreichen, bedachtsam ausgewählten, besonders lehrreichen und zugleich leicht beschaffbaren Einzelbeispielen aus dem Kreis der sog. „höheren Pflanzen", mit den wesentlichen Baueigentümlichkeiten ihrer *Vegetations*organe, ausgehend von ihrem durch Goethes morphologische Arbeiten klassisch gewordenen „Urbild", d.h. dem einheitlichen Bauplan, der allen Samenpflanzen zugrunde liegt. So gewinnt man durch die Lektüre tiefere Einblicke in den Bau ihrer Samen und der darin eingeschlossenen Embryonen, in die Vorgänge und Besonderheiten ihrer Keimung, der Wurzel-, Blatt- und Sproßbildung, der Sproßerstarkung und der Verzweigungsarten. Man lernt weiter die Blattorientierung und die Blattstellungen, die Unterschiede zwischen Lang- und Kurztrieben, zwischen Laub-, Hoch- und Niederblättern, den Bau der Knospen und Knospenschuppen, der Ranken, Ausläufer, Rhizome, Knollen, Rüben und Zwiebeln sowie die Besonderheiten des Rosettenwuchses kennen; kurz, der Leser wird in alle grundlegenden Baueigentümlichkeiten der Vegetationsorgane eingeführt.

Ein II. Teil, der erfreulicherweise bereits für die nächste Zeit in Aussicht gestellt wird, soll anschließend in ähnlicher Weise den Aufbau und die Organbildung der *blühenden* und *fruchtenden* Samenpflanzen behandeln. Es wäre sehr zu wünschen, daß dieses vorbildlich klar mit überlegener Sachkenntnis geschriebene Buch, dessen Lektüre auch fortgeschrittenen Biologen zum Selbststudium aufs wärmste empfohlen werden kann, zur Einführung entsprechender morphologischer Kurse an recht vielen deutschen Hochschulen anregen würde, wie sie übrigens der Verf. schon seit zwei Jahrzehnten in den praktischen Unterricht sehr erfolgreich eingegliedert hat.

H. Fitting (Bonn).

Lundegårdh, H.: Klima und Boden in ihrer Wirkung auf das Pflanzenleben. Vierte, verbesserte Aufl. Jena: Gustav Fischer 1954. 598 S., 129 Abb. u. 2 Karten. Geb. DM 32.—.

Die vorliegende 4. Auflage des Werkes ist fast 30 Jahre nach der ersten Auflage erschienen. In diesen drei Jahrzehnten hat sich die experimentelle Ökologie aus ihren ersten Anfängen zu einem selbständigen Wissensgebiet weiter entwickelt. Das kommt in der vierten Auflage nicht ganz zum Ausdruck. Die erste Auflage schrieb der Verf. direkt im Anschluß an seine grundlegenden ökologischen Untersuchungen auf der Insel Hallands Väderö. In der Folgezeit wandte er sich interessanten rein physiologischen Problemen zu und dürfte dadurch in gewisser Beziehung den engen Kontakt zur Ökologie verloren haben. Zwar werden in der Neuauflage auch die neueren Arbeiten sorgfältig registriert, aber man findet sie meistens doch nur in Fußnoten in einem Satz erwähnt. Damit wird man ihnen nicht gerecht.

Verf. bringt im Text sehr viele interessante physiologische Befunde. Sie haben jedoch oft nur geringe Beziehungen zu eigentlich ökologischen Problemen. Es gab eine Zeit, da man auf Grund von anatomischen Untersuchungen Aussagen über physiologische Funktionen machte, ohne letztere experimentell zu überprüfen. Nicht weniger gefährlich scheint es uns, wenn jetzt Physiologen auf Grund von Laboratoriumsuntersuchungen ökologische Schlußfolgerungen ziehen. Jeder Ökologe braucht eine gründliche physiologische Schulung. Seine Untersuchungen und Beobachtungen muß er jedoch am Standort durchführen und mit der Natur aufs engste vertraut sein. Es zeigt sich immer mehr, daß man aus physiologischen Befunden unter konstanten Versuchsbedingungen oft keine Rückschlüsse hinsichtlich des ökologischen Verhaltens ziehen kann. Wir brauchen nur an den Thermoperiodismus oder die Transplantationsversuche mit *Achillea millefolium* zu denken.

Der Physiologe untersucht stets nur einen Teilvorgang, während der Ökologe niemals vergessen darf, daß die Pflanze eine organische Einheit bildet. Zum Beispiel glaubt Verf. noch, daß der Ertrag der Pflanzen von der Intensität der CO_2-Assimilation abhängt, während es doch vielmehr auf den gesamten Assimilathaushalt, d.h. auf die Verwendung der Assimilate durch die Pflanze ankommt. Schließlich arbeitet der Physiologe mit isolierten Pflanzen, während wir am Standort immer eine Vergesellschaftung von vielen verschiedenen Pflanzenarten antreffen, unter denen der schärfste Wettbewerb herrscht. Dieser Wettbewerbsfaktor bestimmt die Verbreitung der Pflanzen oft in viel höherem Maße als die physiologischen Eigenschaften der jeweiligen Art. Auf jeden Fall ist die ökologische Amplitude in der Natur stets sehr viel enger als die physiologische Amplitude der Existenzbedingungen im Laboratorium. Oft kommen Arten infolge des Wettbewerbs nur an Standorten vor, die durchaus nicht ihrem physiologischen Optimum entsprechen. Diese neuerdings in der Ökologie immer mehr hervortretende spezifische Fragestellung, die der Physiologie fremd ist, tritt bei Lundegårdh zu wenig hervor.

Das vorliegende Buch ist deshalb eigentlich kein Werk über die „experimentelle Ökologie", wie man es nach dem Titel erwarten würde, sondern mehr eine Zusammenfassung der „physiologischen Grundlagen" der Ökologie. Die Fülle der Literaturzitate wird von allen dankbar anerkannt werden.

H. WALTER (Stuttgart-Hohenheim, z. Zt. Ankara).

Structure Reports for 1950 (Band 13). Herausgeber A. J. C. WILSON, N. C. BAENZIGER, J. M. BIJVOET, J. MONTEATH ROBERTSON. Verlegt für die Internationale Union der Kristallographie von N. V. A. Oosthoek's Uitgevers Mij., Utrecht. VIII u. 664 S. Preis: 80.— holl. Gulden.

Der Band 13 der Strukturberichte, der die Kristallstrukturuntersuchungen aus dem Jahre 1950 referiert, liegt seit einem Monat vor. Der Zeitverzug ist mit drei Jahren nahezu ebenso klein wie der des kurz vor dem Kriege erschienenen Strukturberichtes 4. Während dieser aber über die Arbeit von weniger als 500 Autoren auf 330 Seiten berichtete, umfaßt der neue Band Referate der Arbeiten von etwa 1300 Autoren auf etwa der doppelten Seitenzahl. Das Werk erfreut sich der finanziellen Unterstützung der UNESCO sowie amerikanischer, britischer und holländischer Stellen.

Aus der Überfülle des Materials sei nur auf wenige besonders eindrucksvolle Untersuchungen eingegangen. Die Strukturkunde der Übergangsmetallboride wurde in einer Serie von Mitteilungen vorwärtsgetrieben. Es gibt hier eine ganze Reihe interessanter neuer Strukturtypen, zu denen auch bedeutsame systematische Gesichtspunkte beigetragen werden konnten. — Das Ordnungsproblem in Legierungsphasen ist noch nicht zum Abschluß gekommen. Die röntgenographische Messung von Nah- und Fernordnung gestattet eine Prüfung theoretischer Vorstellungen. — Die interessante Struktur des Beta-Urans wurde aufgelöst. Sie klärt nicht nur den Polymorphismus dieses aktuellen Elements, sondern gleichzeitig die Struktur der sog. Sigmaphasen, welche dem Stahlfachmann durch ihre Sprödigkeit viel Kummer bereiten. — In das sehr verwickelte Gebiet einiger Oxyde (Bleioxyde, Manganoxyde) wurde einiges Licht gebracht. Weitere für die Elektroindustrie wichtige Stoffe, wie die Spinelle und Ferroelektrika, erfreuten sich eines eingehenden Studiums. — Das unerschöpfliche Gebiet der Verbindungen mit Radikalen (Komplexverbindungen), das langjährige Forschungsthema der anorganischen Chemie, läßt immer neue Strukturen finden. An diese schließen sich zahlreiche Untersuchungen über komplex aufgebaute anorganische Naturstoffe (Mineralien, an. — In der organischen Chemie gelangen bedeutsame Fortschritte bei langkettigen Aliphaten, bei Aminosäuren (z. B. Hexamethylendiamin mit 264 Elektronen je Zelle), bei Silikonen und Hochpolymeren sowie bei ringhaltigen und eiweißartigen Verbindungen.

Wer sich für die Strukturen einer dieser vielen Stoffklassen vom wissenschaftlichen oder technischen Standpunkt aus interessiert, wird nicht ohne den Structure Report auskommen können.

K. SCHUBERT (Stuttgart).

Cottrell, A. H.: Dislocations and Plastic Flow in Crystals. Oxford at the Clarendon Press 1953. IX, 223 S. u. 93 Fig. 25 sh.

Die physikalischen Vorgänge bei der plastischen Verformung von Kristallen sind aufs engste mit dem Verhalten einer besonderen Art von Gitterstörung, der Versetzung, verknüpft. In den letzten 15 Jahren haben zahlreiche Untersuchungen, vor allem über Erzeugungs- und Bewegungsmöglichkeiten von Versetzungen, das Gerüst einer Theorie der plastischen Verformung geschaffen. In der gleichen Zeit wurde auch die experimentelle Basis ganz wesentlich erweitert. COTTRELLS Buch ist zur Zeit die einzige zusammenfassende Darstellung dieser neuen Entwicklung. Naturgemäß gliedert es sich in zwei große Abschnitte, in eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Grundlagen der Versetzungsstrukturen (I. Interpretation der Gleitung in Kristallen, II. Elastische Eigenschaften der Versetzungen, III. Versetzungen in Kristallen) und in eine Darstellung der experimentellen Zusammenhänge unter Berücksichtigung der theoretisch gewonnenen Ergebnisse (IV. Theorie der Streckgrenze, V. Verfestigung, Erholung und Fließen). Die einzelnen Probleme sind, vor allem auch im theoretischen Teil, einfach und verständlich dargestellt und mit vielen Zeichnungen erläutert. Für den Spezialisten liefert dieses Buch eine umfassende Übersicht, für den Interessierten ist es eine empfehlenswerte Einführung.

G. LEIBFRIED (Göttingen).

Brügel, Werner: Einführung in die Ultrarot-Spektroskopie. (Bd. 42 der Wissenschaftlichen Forschungsberichte, hrsg. von ROLF JÄGER.) Darmstadt: Dietrich Steinkopff 1954. 366 S. u. 140 Abb. DM 49.—.

Eine Spektroskopie im Ultraroten gibt es seit über 50 Jahren, aber erst seit wenig mehr als einem Jahrzehnt sind käufliche Instrumente zu erwerben, die es gestatten, diese Spektroskopie mit einer solchen Leichtigkeit und Sicherheit auszuführen, daß Messungen, die früher die Arbeit eines erfahrenen Physikers über eine Woche in Anspruch genommen hätten, jetzt von einem Laboranten in wenigen Minuten erledigt werden können. Diese außerordentliche Entwicklung in rein technischer Hinsicht hat einen stürmischen Anstieg im Einsatz dieser Instrumente und damit eine überreiche Fülle von wissenschaftlichen und technischen Resultaten geliefert.

Das vorliegende Buch von BRÜGEL ist das erste in der deutschen Literatur, das einen Überblick über dieses Neuland gibt. Es ist charakteristisch, daß der Verf. schreibt, er habe auf Literatur vor 1945 nur in Ausnahmefällen zurückgegriffen. Trotzdem konnte in dem Buch vieles nur kurz mit einem Hinweis auf die Originalliteratur gestreift werden. Das Buch zerfällt in vier Hauptkapitel. Im ersten werden die Grundzüge der Theorie der ultraroten Spektren im Gaszustand gegeben. Da diese Theorie bereits sehr weit entwickelt ist, ist dieses Kapitel naturgemäß relativ schwer zu lesen. Dann folgen zwei Kapitel mehr technischen Inhalts über apparative Ausstattung und die Methoden der praktischen Ultrarotspektroskopie. Sie werden vor allem für den von Nutzen sein, der sich in das Gebiet einarbeiten will. Das letzte Kapitel gibt eine wertvolle Zusammenstellung von Ergebnissen und Anwendungen.

Das Buch wird nicht bloß für diejenigen von Nutzen sein, die schon Ultrarotspektroskopie treiben, sondern besonders auch für die noch zahlreicheren, die sich in Zukunft mit diesem Gebiet werden befassen müssen.

M. CZERNY (Frankfurt a. M.).

Bellamy, L. J.: The Infrared Spectra of Complex Molecules. London: Methuen & Co. u. New York: John Wiley & Sons 1954. XVI u. 323 S. 35 Shilling.

Die Bedeutung des vorliegenden Buches kann man am kürzesten durch einen Vergleich mit dem zuvor referierten Buch von BRÜGEL über Ultrarotspektroskopie kennzeichnen. Es bringt nur etwa den Stoff des 4. Kapitels des BRÜGELschen Buches, dafür ihn aber in wesentlich größerer Breite und Ausführlichkeit. Es gibt eine reichhaltige und kritische Sammlung von ultrarotspektroskopischen Ergebnissen, die überwiegend an organischen Verbindungen gewonnen worden sind. Während das BRÜGELsche Buch in mancher Hinsicht einen einführenden Charakter besitzt, wird das Buch von BELLAMY nur dem schon praktisch Arbeitenden als Nachschlagewerk nützlich sein.

M. CZERNY (Frankfurt a. M.).

Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules. A. G. Gaydon, 2. Aufl. London: Chapman a. Hall 1953. XIII, 261 S., 39 Abb. u. 4 Spektraltafeln. 35 s.

Die erste Auflage (1947) des vorliegenden Buches entsprang dem Unbehagen über die Unsicherheiten in der Deutung der Spektren einiger wichtiger Molekeln, insbesondere CO, N_2, NO, und der daraus abgeleiteten Dissoziationsenergien, zum Teil auch der Opposition gegen einige weithin anerkannte Anschauungen in diesen Fragen. Bei der Abfassung eines einschlägigen Kapitels in seiner „Spectroscopy and Combustion Theory" waren dem Autor hier Widersprüche und ungelöste Probleme aufgestoßen. Er kam zu der Überzeugung, daß in dem vom theoretischen und spektroskopischen Standpunkt besten Werk dieses Gebietes (GE. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure) eine Reihe von Beispielen ziemlich drastisch revidiert werden müßten. Anschließend an eigene Untersuchungen dieser schwierigen Fälle, gab er daher einen Überblick über die theoretischen Grundlagen der Molekelspektroskopie einschließlich seiner eigenen Beiträge

heraus, soweit sie für die Ermittlung von Dissoziationsenergien zweiatomiger Molekeln von Bedeutung sind, und ergänzte sie durch Hinzunahme der Elektronenstoßmethode und thermischer Verfahren sowie durch eine kritische Zusammenstellung numerischer Werte.

Der allgemeine Teil, der etwa zwei Drittel des Textes umfaßt, wurde fast unverändert aus der ersten Auflage übernommen. Er führt in drei Kapiteln kurz ein in die Theorie der Atom- und Molekelspektren, die Beziehungen zwischen den entsprechenden Elektronenzuständen, die wichtigsten Potentialfunktionen der zwischenatomaren Wechselwirkung und das FRANCK-CONDON-Prinzip. Die Regel, daß sich Potentialkurven von Molekelzuständen gleicher Elektronenkonfiguration nicht überschneiden — die „Non-Crossing Rule", der Kern der Oppositionsstellung gegenüber HERZBERG — wird eingehend diskutiert. Die Kapitel IV bis VIII sind den verschiedenen Methoden zur Ermittlung von Dissoziationsenergien gewidmet: Konvergenzgrenzen und Kontinua bei der Photodissoziation, BIRGE-SPONER-Extrapolation, Prädissoziationserscheinungen, Elektronenstoßmethode sowie thermische und thermochemische Verfahren.

Die anschließenden speziellen Kapitel sind zum Teil erheblich überarbeitet und ergänzt worden. Die Diskussion der Spektren und der übrigen experimentellen Befunde beim N_2, N_2^+ und NO führen für die Dissoziationsenergie des N_2 zu einem wahrscheinlichsten Wert von 9,762 eV entsprechend 225,1 kcal/mol. Die Ergebnisse bezüglich CO, CO^+, CN und C_2N_2 lassen für die Dissoziationsenergie des CO noch keine eindeutige Entscheidung zu; auch die Sublimationsenthalpie des Kohlenstoffs bleibt weiterhin ungewiß. Ausblicke auf heute zumeist erst teilweise gelöste Probleme der Dissoziationsenergie bestimmter Gruppen zweiatomiger Molekeln sowie der chemischen Bindung bilden den Gegenstand des letzten Textkapitels.

Die heute wahrscheinlichsten Werte der Dissoziationsenergien von 275 zweiatomigen Molekeln, unter Berücksichtigung aller einschlägigen experimentellen Ergebnisse sehr sorgfältig und kritisch ausgewählt, sind anschließend tabellarisch zusammengestellt. Mit Hilfe dieser Werte ermittelte atomare Bildungsenthalpien im Gaszustand werden für 54 mehratomige Molekeln und Radikale angegeben. Für 55 der wichtigsten Elemente sind die Termwerte niedrig liegender atomarer Anregungszustände (unterhalb 45000 cm^{-1}) tabelliert. Ein Literaturverzeichnis von 586 Nummern sowie Autoren- und Sachverzeichnis beschließen den Band.

Sein reichhaltiges und sehr kritisch abgewogenes Tabellenmaterial machen ihn zu einem äußerst wertvollen Rüstzeug für jeden an diesen Fragen interessierten Forscher. Die sehr klare, stets zweckbestimmte und daher erfreulich kurze Darstellung eignet sich gleichzeitig als Einführung, auch für fortgeschrittene Studenten, in dieses interessante und für die Lehre von der chemischen Bindung grundlegende Gebiet.

E. WICKE (Hamburg).

Hughes, D. J.: Neutron Optics. New York: Interscience Publishers 1954. VIII, 136 S. u. 34 Fig. $ 2.50.

Das Gebiet der Neutronenoptik, das seit dem Ende der dreißiger Jahre einen großen theoretischen und experimentellen Aufschwung zu verzeichnen hat, ist in der letzten Zeit zum Teil auch in zusammenfassenden Darstellungen behandelt worden. An den englischen Bericht über Neutronenbeugung reiht sich die vorliegende kleine Monographie, in der den Problemen der geometrischen Optik der Neutronen sowie Einzelfragen der Magnetooptik größere Beachtung geschenkt wird. Das Büchlein zerfällt in fünf etwa gleich lange Abschnitte, in denen theoretische Prinzipien der Neutronenoptik, experimentelle Methoden, gewisse Untersuchungen über Totalreflexion, Verwendung von Neutronen zur Erforschung von Kristallstrukturen und schließlich magnetooptische Erscheinungen mehr oder weniger skizzenhaft behandelt werden.

Bei einem in so kurzer Zeit geschaffenen Wissenszweig ist es gut verständlich, daß der subjektive Standpunkt des Verf., der selbst eine Reihe von wichtigen Experimentaluntersuchungen den einschlägigen Problemen gewidmet hat, deutlich zum Ausdruck kommt. Doch kann man hoffen, daß der Leser der Monographie genügend Anregung finden wird, um sich auch den vielfach zitierten Originalarbeiten zuzuwenden; ein solches Studium würde sich bestimmt lohnen und zur Abrundung des Bildes in historischer und sachlicher Beziehung beitragen.

Abgesehen von Geschmacksfragen, gibt es eine Reihe von Punkten, in denen man dem Verf. rein objektiv schwerlich wird zustimmen können. So läßt die in der Monographie gegebene, von der historischen Entwicklung abweichende Ableitung des fundamentalen Ausdrucks für den Brechungsindex der Neutronen trotz aller Ausführlichkeit den wichtigen Umstand nicht erkennen, daß dessen Wert im positiven und negativen Sinn von der Einheit abweichen kann. Die Behandlung von Absorptionsprozessen trägt dem großen Einfluß des kleinen Absorptionskoeffizienten auf Erscheinungen der Totalreflexion nicht genügend Rechnung. Auch ist die Diskussion der bei der Einfangung polarisierter Neutronen emittierten Strahlung recht unvollständig; der Leser erfährt nicht, daß hier wohl zum ersten Mal die Möglichkeit gefunden wurde, zirkular polarisierte Gammastrahlen herzustellen.

OTTO HALPERN (Pacific Palisades, Calif.).

Fünfer, Ewald, und Hugo Neuert: Zählrohre und Szintillationszähler. Meßmethoden für die Strahlung der künstlich und natürlich radioaktiven Substanzen. Wissenschaftliche Bücherei. Bibliotheca Biophysica. Herausgeg. von B. RAJEWSKY. Karlsruhe: G. Braun 1954. XI, 273 S. mit 173 Abb. Gzl. 29.60 DM.

Mit diesem Buch liegt endlich auch eine deutschsprachige Darstellung der heute gebräuchlichen Zähler für Teilchen und Quanten vor. Es gibt zunächst einen umfassenden Überblick über die vorliegenden Experimente und Theorien zum Entladungsmechanismus von der Ionisationskammer über das Proportionalzählrohr und den Bereich der beschränkten Proportionalität bis zum Auslösezählrohr bei Füllung mit Gasen, Gas-Dampfgemischen und reinen Dämpfen. Es folgt ein Abschnitt über Szintillationszähler und, entsprechend der noch geringen praktischen Bedeutung sehr kurz gehalten, über Kristallzähler. Ein weiteres Kapitel unterrichtet über Bau und Füllung von Zählrohren für bestimmte Verwendungszwecke und zur Zählung bei verschiedenen Strahlungsarten, über Zählerstatistik, Strahlungs- und Gasentladungsphysik, soweit sie für das Arbeiten mit Zählern wichtig ist, Dosimetrie und, zum Schluß, über elektronische Schaltungen. Jeder Abschnitt schließt mit einem bis 1953 geführten Literaturverzeichnis.

Die Fülle des Stoffes bedingt eine knappe Darstellung, soll der Umfang des Buches nicht zu groß werden. Bei rein technischen Dingen (Elektronik, Bau und Füllung von Zählern usw.) schadet selbst äußerste Kürze nicht, da sich alle notwendigen Einzelheiten der angegebenen Literatur entnehmen lassen. Anders ist es bei noch nicht ganz geklärten physikalischen Vorgängen im Zähler. Zwar werden im allgemeinen auch hier etwa in der Literatur vorhandene verschiedene Ansichten dargestellt; in einigen wenigen Fällen wäre jedoch ein deutlicherer Hinweis auf bestehende Widersprüche nützlich. So werden z. B. die Theorien der Entladungsausbreitung im selbstlöschenden Zählrohr dargestellt, die starke Absorption der UV-Quanten der Entladung im Dampfzusatz des Füllgases voraussetzen. Es wird aber nicht deutlich, daß die in der angegebenen Literatur mitgeteilten Messungen des Absorptionskoeffizienten recht widerspruchsvoll sind und daß zum Teil grundsätzliche Einwände gegen sie bestehen, worauf z. B. WILKINSON (Ionization Chambers and Counters) hinweist.

Solche kleineren Mängel dürften bei einer Neuauflage leicht zu beseitigen sein. Im ganzen ist das Buch von gleich großem Wert für den Naturwissenschaftler, Techniker und Mediziner, welcher Zähler als Meßwerkzeuge benutzt und sich über die für den vorliegenden Zweck günstigste Form und Schaltung oder über die physikalischen Grundlagen unterrichten will, wie für den Physiker, der sich selbst mit den physikalischen Vorgängen in den Zählern beschäftigt. Es ist deshalb dem Buch eine weite Verbreitung zu wünschen.

E. HUSTER (Marburg).

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany.

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein*, *V. Meyer*, *B. Schwalbe*, *W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung, in den Westzonen auch jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20 %. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11.25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalsschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 24 92 51) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag

Berlin · Göttingen · Heidelberg

Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zeitschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,

(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel.: 47 17.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare.

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die dann von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

Verfärbung und Lumineszenz

Beiträge zur Mineralphysik

Von Dr. **Karl Przibram**, emer. o. Professor für Physik an der Universität Wien. Mit 69 Textabbildungen. XIII, 275 Seiten Gr.-8°. 1953. Ganzleinen DM 34.70

Inhaltsübersicht: I. Einleitung. — Hilfsmittel zur Erzeugung und Untersuchung der Verfärbung. — Die Färbung der Alkalihalogenide und anderer Substanzen; Experimentelles. — Die lichtelektrischen Effekte. — Theoretische Vorstellungen. — Die Verfärbung von Gläsern. — Die Färbung durch Kolloide. — Zur Theorie des Verfärbungsanstiegs. Lumineszenz. — II. Die Färbungsmöglichkeiten in der Natur. — Steinsalz. — Andere Halogenide (außer Fluorit). — Fluorit (CaF_2). — Oxyde und Sulfide. — Karbonate. — Sulfate. — Nitrate und Phosphate. — Silikate. — Diamant. — Die pleochroitischen oder Verfärbungshöfe. — Schlußwort. — Literatur- und Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG / WIEN

Elektronische Halbleiter

Eine Einführung in die Physik der Gleichrichter und Transistoren

Von Dr. Eberhard Spenke, Pretzfeld/Oberfranken. Mit 184 zum Teil mehrfarbigen Abbildungen. XX, 379 Seiten Gr.-8°. 1955. Ganzleinen DM 34.50

Inhaltsübersicht: **Der Leitungsmechanismus der elektronischen Halbleiter und die Physik der Gleichrichter und Transistoren. Der Leitungsmechanismus in elektronischen Halbleitern.** Einleitung. Das Bändermodell. Bändermodell des Halbleiters. — **Störstellen, Störstellenmodelle und Störstellenreaktionen.** Substitutionsstörstellen in Valenzkristallen und Ionenkristallen. Gitterlücken und Zwischengitterplatzbesetzungen in Valenzkristallen und Ionenkristallen. Störstellenreaktionen. Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen mit Hilfe von Massenwirkungsgesetzen. Grundsätzliches über das Auftreten atomarer Fehlordnungserscheinungen. — **Das Defektelektron.** Einleitung. Die negativen Werte der effektiven Masse im oberen Teil eines Energiebandes. Die Äquivalenz eines mit Elektronen fast gefüllten Valenzbandes mit einem Fermi-Gas von quasifreien Defektelektronen. Das Versagen des Defektelektronenbegriffs bei Problemen mit Elektronenwechselwirkung. — **Die Wirkungsweise von Kristallgleichrichtern.** Einleitung. **I. Der Kontakt Halbleiter-Metall.** Stromloser Zustand eines Halbleiter-Metallkontaktes. Der stromdurchflossene Halbleiter-Metall-Kontakt. Kennlinienberechnung. Die Konzentrationsverteilung in einer Randschicht. **II. Der p-n-Gleichrichter.** Der stromlose Zustand eines p-n-Übergangs. Der stromdurchflossene p-n-Übergang. Der Shockleysche Sonderfall des p-n-Übergangs mit geringer Rekombination. Ergänzende Bemerkungen über p-n-Übergänge. — **Die physikalische Wirkungsweise von Kristallverstärkern (Transistoren).** Einleitung. Der Fadentransistor. Der n-p-n-Transistor. Der Spitzentransistor. Der Unipolartransistor. Anhang: Spannungs-, Strom- und Leistungsverstärkung eines sekundärseitig belasteten Übertragungselements. — **Grundlagen der Halbleiterphysik: Näherungsmethoden in der Quantenmechanik des Wasserstoffmoleküls.** Einführung. Das Näherungsverfahren nach HUND bzw. MULLIKEN. Das ursprüngliche Verfahren von HEITLER-LONDON. Erweiterung des HEITLER-LONDONschen Verfahrens durch Hinzunahme der polaren Zustände. Vergleich der Näherungen von HUND und MULLIKEN und von HEITLER-LONDON. — **Das Bändermodell.** Einleitung. Die BLOCHsche Näherung für stark gebundene Elektronen. Die BRILLOUINsche Näherung für schwachgebundene Elektronen. Allgemeine Aussagen über die Eigenfunktionen und das Energiespektrum eines Elektrons im periodischen Potentialfeld. Mittlerer Impuls, mittlere Geschwindigkeit und mittlerer Strom eines Kristallelektrons. Die Wirkung eines äußeren Feldes auf ein Kristallelektron und die effektive Masse eines Kristallelektrons. Die durch eine äußere Kraft $\mathfrak{F}$ bewirkten Übergänge eines Elektrons in das nächsthöhere Band. Die Wirkung eines optischen Wechselfeldes auf ein Kristallelektron. Der Einfluß von atomaren Störstellen und von thermischen Gitterschwingungen auf die Bewegung eines Kristallelektrons. Der Übergang zum Vielelektronenproblem und die Berechnung der Leitfähigkeit. Aussagen des Bändermodells über den Leitfähigkeitscharakter eines bestimmten Kristallgitters. — **Fermi-Statistik der Kristallelektronen:** Das Elektronengas in einem Potentialtopf. Die allgemeine Bedingung für thermisches Gleichgewicht: E_F = const. Die Bedeutung des Fermi-Niveaus $E_F = E_{\text{pot}}(x) + \zeta\left(\frac{n(x)}{N}\right)$ für Nichtgleichgewichtszustände. Fermi-Statistik in Metallen und Isolatoren. Fermi-Statistik in Halbleitern. — **Die dynamische Auffassung von Störstellengleichgewichten und die Trägheit von Störstellenreaktionen.** Relaxationszeit und mittlere Lebensdauer einer bestimmten Störstellensorte. Physikalische Aussagen über die Lebensdauer $\tau D+$. Physikalische Aussagen über $\tau_D \times$. Die Verallgemeinerung des Massenwirkungsgesetzes für dynamische Vorgänge. Die maßgebende Zellkonstante bei nichtstationären Vorgängen. — **Randschichten in Halbleitern und der Kontakt Halbleiter-Metall.** Das elektrostatische Makropotential und die Energie eines Elektrons in einem Festkörper. Thermisches Gleichgewicht zwischen 2 Metallen. Die Galvani-Spannung. Oberflächendoppelschichten. Die Voltaspannung (= Kontaktpotential). Die Austrittsarbeit und die photoelektrische Aktivierungsenergie bei Metallen und bei Halbleitern. Halbleiterrandschichten. Der Kontakt Metall-Halbleiter. Halbleiterrandschichten. Die Austrittsarbeit Metall-Halbleiter und die Diffusionsspannung V_D. Experimentelle Befunde über die Austrittsarbeit von Halbleitern und dem Kontakt-Halbleiter-Metall. Die elektrochemische Potentiale $E_F^{(n)}$ und $E_F^{(D)}$ der Elektronen und Defektelektronen. — Anhang I: Das Integral $\int_{x=-\frac{G}{2}a}^{x=+\frac{G}{2}a} U(x)\, e^{ikx}\, dx$. — Anhang II: Die Funktion $\zeta\left(\frac{n}{N}\right)$. — **Namenverzeichnis. — Sachverzeichnis.**

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG